Office - Peters Hall

JAN 5 1927

Not to be Drawn


# Physikalische Zeitschrift

begründet von E. Riecke und H. Th. Simon

vereinigt mit dem

## Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik

begründet von Johannes Stark

Herausgeber:

Prof. Dr. P. Debye, Prof. Dr. F. Harms und Prof. Dr. R. Seeliger

Die Physikalische Zeitschrift erscheint monatlich zweimal im Umfange von drei bis vier Bogen und wird vierteljährlich für Goldmark 11.— postfrei geliefert. Für das Ausland beträgt der Preis $ 3.— vierteljährlich. Für die Mitglieder der Deutschen Physikalischen Gesellschaft im Inland Goldmark 9.—, im Ausland $ 2.60. Bestellungen nehmen jede Buchhandlung sowie die Verlagsbuchhandlung entgegen. Anzeigen werden für die einmal gespaltene Millimeterzeile mit Goldmark —.35, Beilagen mit Goldmark 60.– berechnet.

Alle Manuskripte und darauf bezügliche Zuschriften sind an Prof. Dr. F. Harms, Würzburg, Bismarckstr. 1, zu senden, mit Ausnahme der zusammenfassenden Berichte, deren Redaktion Prof. Dr. R. Seeliger, Greifswald, Loitzerstr. 43, führt. Büchersendungen und Anzeigen-Aufträge direkt an den Verlag.

No. 23. Ausgegeben am 1. Dezember 1926. No. 723. Printed in Germany. 27. Jahrgang.


## INHALT:


**Originalmitteilungen:**

R. Stoppel, Beitrag zum Problem der Leitfähigkeit der Atmosphäre. S. 755—761.

L. S. Ornstein und F. Zernike, Bemerkung zur Arbeit von Herrn K. C. Kar: Die Molekularzerstreuung des Lichtes beim kritischen Zustande. S. 761—763.

H. Rausch v. Traubenberg und S. Levy, Über ein Polariskop zur Bestimmung schwacher Polarisationen. S. 763—764.

J. Errera, Die elektrischen Polarisationen einiger Kohlenstoffverbindungen: Geometrische und Stellungs-Isomeren. S. 764—769.

J. J. Bikerman, Über die Dielektrizitätskonstante der Stäbchensole. S. 769—771.

E. Wertheimer, Über eine Umformung der theoretischen chemischen Konstanten. S. 771—774.

P. J. Jurišić, Beobachtungen über anomale Osmose durch Kollodiummembranen. S. 774—778.

A. Müller, Über die Anwendung von Spülelektroden zur elektrolytischen Reindarstellung von Wasserstoff. S. 778—779.

D. Rožansky, Der Ferromagnetismus des Nickels und der Quantenzustand seiner Atome. S. 779—787.

**Vorträge und Diskussionen von der 89. Versammlung Deutscher Naturforscher und Ärzte in Düsseldorf:**

G. Hettner, Stoßverbreiterung von Spektrallinien und Schärfe der Quantenzustände. S. 787—789.

R. Ladenburg, Anomale Dispersion an elektrisch erregtem Wasserstoff, Helium, Neon und Quecksilber. S. 789—790.

F. Simon, Ein neues einfaches Verfahren zur Erzeugung sehr tiefer Temperaturen. S. 790—792.

G. Mie, Über ein Linienspektrum bei Wellenlängen von mehreren Dezimetern. S. 792—795.

A. Goetz, Untersuchungen über den glühelektrischen Elektronenaustritt bei Zustandsänderungen des Kathodenmaterials. S. 795—796.

E. Rupp, Über die Polarisation des abklingenden Kanalstrahllichts. S. 796—799.

F. Kirchner, Experimentelle Untersuchungen über die Richtungsverteilung der von Röntgenstrahlen ausgelösten Elektronen. S. 799—801.

A. Korn, Neue Fortschritte mechanischer Theorien in Physik und Chemie. S. 801—803.

A. Wigand, Ladungsmessungen an natürlichem Nebel. S. 803—808.

**Besprechungen:**

S. Dushman, Hochvakuumtechnik. S. 808—809.

L. Meitner, Atomvorgänge und ihre Sichtbarmachung. S. 809.

P. Eversheim, Wellenlängenmessungen des Lichtes im sichtbaren und unsichtbaren Spektralbereich. S. 809.

J. W. T. Walsh, Photometry. S. 809—810.

W. Müller, Dynamik. I. und II. Band. S. 810.

B. Walter, Die physikalischen Grundlagen der medizinischen Röntgentechnik. S. 810.

O. Ruff, Anleitung zum chemischen Praktikum. S. 810.

**Personalien.** S. 810.

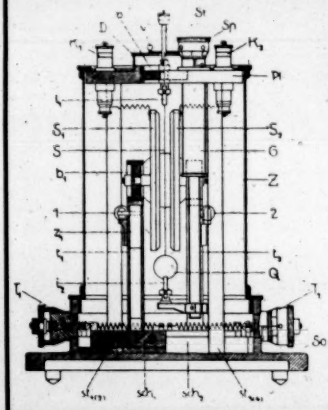


VERLAG VON S. HIRZEL IN LEIPZIG

**Mit je einer Beilage von Theodor Steinkopff in Dresden, betreffend: Gerlach, Materie, Elektrizität, Energie. Johann Ambrosius Barth in Leipzig, betreffend: Handbuch der physikalischen und technischen Mechanik.**

**Phys.-mech. Institut von Prof. Dr. M. Th. Edelmann & Sohn,**

**München.**



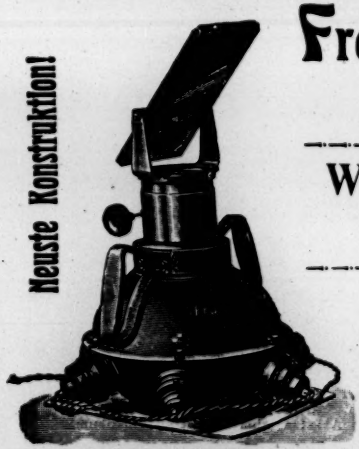
# Saiten-Elektrometer

**nach Lutz-Edelmann (neue Form).**

C. W. Lutz, Physik. Zeitschrift, 24. Jahrgang. 1923. Seite 166—170.

Katalog 30, Spezialliste No. 32 über Saitengalvanometer und Registrierapparate, Spezialliste No. 31 über einfache Präzisionsschulapparate gratis und franko.

**Neuste Konstruktion!**



*Kugelepiskop. D.R.P. 250 314.*

# Franz Schmidt & Haensch

**Berlin S 42,** Prinzessinnenstraße 16

## Werkstätten für Präzisions-Mechanik und Optik.

**Neue optische Spezialinstrumente eigener Konstruktion, Polarisations-, Spektral-, Projektionsapparate, Episkope u. a.**

Preislisten kostenlos.

# PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

No. 23. 1. Dezember 1926. Redaktionsschluß für No. 1 am 10. Dezember 1926. 27. Jahrgang.


INHALT:


**Originalmitteilungen:**

R. Stoppel, Beitrag zum Problem der Leitfähigkeit der Atmosphäre. S. 755.

L. S. Ornstein und F. Zernike, Bemerkung zur Arbeit von Herrn K. C. Kar: Die Molekularzerstreuung des Lichtes beim kritischen Zustande. S. 761.

H. Rausch v. Traubenberg und S. Levy, Über ein Polariskop zur Bestimmung schwacher Polarisationen. S. 763.

J. Errera, Die elektrischen Polarisationen einiger Kohlenstoffverbindungen: Geometrische und Stellungs-Isomeren. S. 764.

J. J. Bikerman, Über die Dielektrizitätskonstante der Stäbchensole. S. 769.

E. Wertheimer, Über eine Umformung der theoretischen chemischen Konstanten. S. 771.

P. J. Jurišić, Beobachtungen über anomale Osmose durch Kollodiummembranen. S. 774.

A. Müller, Über die Anwendung von Spülelektroden zur elektrolytischen Reindarstellung von Wasserstoff. S. 778.

D. Rožansky, Der Ferromagnetismus des Nickels und der Quantenzustand seiner Atome. S. 779.

**Vorträge und Diskussionen von der 89. Versammlung Deutscher Naturforscher und Ärzte in Düsseldorf:**

G. Hettner, Stoßverbreiterung von Spektrallinien und Schärfe der Quantenzustände. S. 787.

R. Ladenburg, Anomale Dispersion an elektrisch erregtem Wasserstoff, Helium, Neon und Quecksilber. S. 789.

F. Simon, Ein neues einfaches Verfahren zur Erzeugung sehr tiefer Temperaturen. S. 790.

G. Mie, Über ein Linienspektrum bei Wellenlängen von mehreren Dezimetern. S. 792.

A. Goetz, Untersuchungen über den glühelektrischen Elektronenaustritt bei Zustandsänderungen des Kathodenmaterials. S. 795.

E. Rupp, Über die Polarisation des abklingenden Kanalstrahllichts. S. 796.

F. Kirchner, Experimentelle Untersuchungen über die Richtungsverteilung der von Röntgenstrahlen ausgelösten Elektronen. S. 799.

A. Korn, Neue Fortschritte mechanischer Theorien in Physik und Chemie. S. 801.

A. Wigand, Ladungsmessungen an natürlichem Nebel. S. 803.

**Besprechungen:**

S. Dushman, Hochvakuumtechnik. S. 808.

L. Meitner, Atomvorgänge und ihre Sichtbarmachung. S. 809.

P. Eversheim, Wellenlängenmessungen des Lichtes im sichtbaren und unsichtbaren Spektralbereich. S. 809.

J. W. T. Walsh, Photometry. S. 809.

W. Müller, Dynamik. I. u. II. Band. S. 810.

B. Walter, Die physikalischen Grundlagen der medizinischen Röntgentechnik. S. 810.

O. Ruff, Anleitung zum chemischen Praktikum. S. 810.

**Personalien.** S. 810.


## ORIGINALMITTEILUNGEN.

### Beitrag zum Problem der Leitfähigkeit der Atmosphäre.


Von Rose Stoppel.


Im Jahre 1919 brachten die Nachrichten der K. Ges. d. Wiss. zu Göttingen die Ergebnisse meiner Untersuchungen über die Leitfähigkeit und den Ionengehalt der Atmosphäre im geschlossenen Raum bei konstanten Licht- und Temperaturverhältnissen. Es waren damals zum erstenmal anhaltende Beobachtungen unter diesen Bedingungen gemacht worden. Diese Ergebnisse stimmten nicht mit den bis dahin herrschenden Anschauungen überein. Auch war die angewandte Versuchsmethodik als sehr unvollkommen zu bezeichnen. Hieraus erklärt sich die Zurückhaltung, mit der diese Arbeit zuerst aufgenommen wurde. — Inzwischen sind die damaligen Ergebnisse teilweise von anderer Seite nachgeprüft und bestätigt worden (v. Schweidler, Dorno, Schlenck), und mir ist durch das Entgegenkommen der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft die Möglichkeit gegeben, meine Untersuchungen andauernder und mit gesteigerter Genauigkeit fortsetzen zu können. Der Notgemeinschaft möchte ich an dieser Stelle für ihr Entgegenkommen meinen Dank aussprechen.

Meine früheren Beobachtungen waren gemacht worden mit Hilfe eines Elster-Geitelschen Aluminium-Blatt-Elektroskops. Der Elektrizitätsverlust des Zerstreuungskörpers wurde in jeder zweiten Stunde 5 Minuten nach dem Aufladen durch direktes Ablesen bestimmt. Diese Untersuchungen waren nicht nur sehr anstrengend, da es ja besonders auch auf die Nachtwerte ankam, sie entbehrten auch der Genauigkeit, weil sich durch das unvermeidliche Herantreten des Beobachters an den Apparat Fehler einschleichen mußten. Dennoch hatten die Zahlenwerte genügt, um feststellen zu können, daß auch in geschlossenen Räumen eine Tagesperiodizität der Leitfähigkeit besteht, die weder auf Temperatur, noch Feuchtigkeitsschwankungen, noch auf Veränderungen des Barometerdruckes zurückzuführen ist.

Die Beobachtungen, von deren Ergebnissen nunmehr berichtet werden soll, stammen aus den Jahren 1924/25 und 1926. Die Arbeiten wurden größtenteils in einem Keller des Instituts für allgemeine Botanik in Hamburg ausgeführt, für dessen Überlassung zu diesem Zwecke ich Herrn Professor Winkler bestens danke. Nur während der Monate Mai bis September 1925 war ich in Akureyri, einer Stadt in Nordisland. Mir stand für diese Untersuchungen ein selbstregistrierendes Benndorf-Elektrometer von Castagna in Wien zur Verfügung. Es konnten infolgedessen fortlaufende Zahlenreihen gewonnen werden, die nur durch Störungen am Apparat oder Behinderung des Beobachters Unterbrechungen erlitten. Die Angaben aus dem Jahre 1924 sind noch sehr lückenhaft. Ich hatte damals als Ladebatterien 100 Normalelemente, die die Firma Castagna zu dem Elektrometer ohne Füllung lieferte. Es stellte sich jedoch allmählich heraus, daß die Glasröhrchen, in die die Platinelektrode eingeschmolzen war, vielfach ganz feine Sprünge hatten, so daß die betreffenden Elemente ausgeschieden werden mußten. Zudem genügte 100 Volt als Anfangsladung nicht. Seit Ende des Jahres 1924 arbeitete ich dann mit Anodenbatterien der Firma Pertrix, die sich sehr gut bewährten. Zunächst fehlten mir leider die erforderlichen Präzisionsinstrumente, um die Spannungen nachzuprüfen. Dies geschah erst im Sommer 1926 durch die Freundlichkeit von Herrn Fr. Fehse. Obwohl die Batterien schon mehr als 3 Monate in Gebrauch gewesen waren, war ein Ladungsverlust von noch nicht 2 Proz. eingetreten. Die Fehler, die bis dahin begangen waren, daß bei den Berechnungen die ursprüngliche Spannungshöhe der Batterien eingesetzt wurde, dürften daher nicht groß gewesen sein. Die Batterien waren ohnehin infolge der Reise nach Island nie sehr lange in Gebrauch gewesen. —

Das von Castagna gelieferte Elektrometer war eigentlich zur Bestimmung des Potentialgefälles eingerichtet. Nach Angaben, die mir freundlichst von Prof. v. Schweidler gemacht wurden, baute der Mechaniker des Physikalischen Instituts in Hamburg, Herr Schumann, das Instrument derart um, daß es sich zu Leitfähigkeitsmessungen eignete. — Der Zerstreuungskörper, ein Kupferdraht von 1,50 m Länge und 2 mm Durchmesser wurde jede $^1/_2$ Stunde während der Dauer von 2 Monaten mit dem einen Pol der Ladebatterie automatisch verbunden. Dadurch wurde dem Zerstreuungskörper eine Ladung gegeben, die ca. 200 Volt über bzw. unter dem Erdpotential lag, da der andre Pol der Batterie geerdet war. Ebenso war das Elektrometergehäuse und ein Quadrantenpaar mit der Erdleitung verbunden. Diese war an die Wasserleitung angelötet. An dem zweiten Quadrantenpaar lag eine Spannung von ungefähr 100 Volt. Eine Hilfsbatterie von 3 Leclanché-Elementen versorgte die Registriervorrichtung mit einem Strom. Dieser Stromkreis war völlig isoliert, so daß er nicht durch das Gehäuse oder das Uhrwerk ging. — Nach Ablauf jeder zweiten Minute wurde die Stellung des Zeigers, der an der schwingenden Lemniscate angebracht ist, registriert. So kam in jeder $^1/_2$ Stunde eine Kurve zustande bestehend aus 12 Punkten, zu denen noch 2 weitere hinzu kamen, die die Stellung des Zeigers angaben, wenn das ganze System geerdet war. Der Abstand des untersten der 12 Punkte von diesen „Erdpunkten" wurde hernach mit Hilfe von Millimeterpapier bestimmt und aus dem, diesem Punkt jeweils zugeordneten Potential, die Zerstreuung innerhalb der 24 Minuten berechnet nach der Formel:

$$\lambda = \frac{1}{4\pi} \cdot \frac{Z + C}{Z} \cdot \frac{1}{\tau} \log \text{nat} \cdot \frac{Vo}{Vt}.$$

$Z$ = Kapazität des Zerstreuungskörpers = 75 cm,

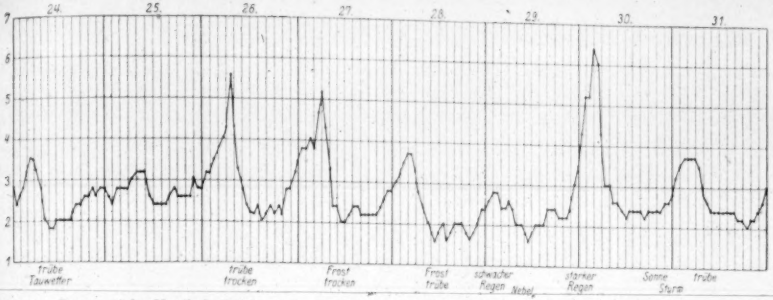
$C$ = Kap. aller mit dem Zerstreuungskörper verbundenen Teile des Elektrometers = 15 cm,

$Vo$ = Anfangsladung. Sie lag meist zwischen 140 und 200 Volt,

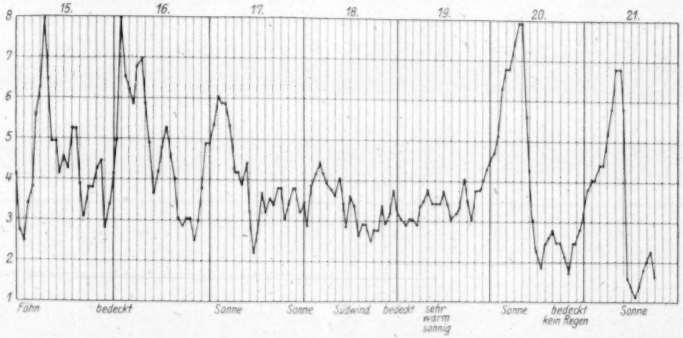
$Vt$ = Spannung nach Ablauf der Zeit $\tau$,

$\tau$ = 24 Minuten.

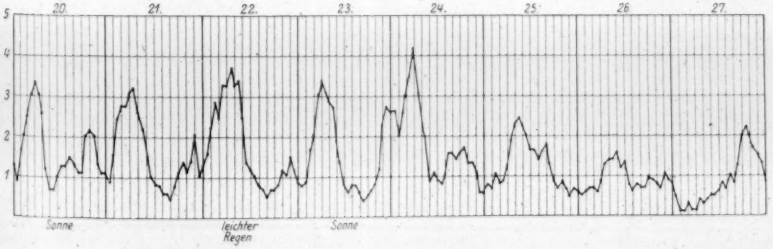
Der Zerstreuungskörper hing bei den Untersuchungen in Hamburg durch Bernstein isoliert in einem Gang von 0,90 m Breite, der auf der einen Seite von einer inneren Kellerwand begrenzt war, auf der anderen Seite von einer Scheidewand, die zusammengesetzt war aus großen Kork-Isolationsplatten. Das Elektrometer stand vor dieser Wand auf einer Konsole, die an einem im Gebäude aufgeführten schüttelfreien Pfeiler eingemauert war. Ein gut isolierter Zuleitungsdraht führte durch die Korkwand zum Zerstreuungskörper. So war dieser gegen Störungen, die von dem Beobachter ausgingen, geschützt. Obwohl in jeder Stunde zwei Werte für die Leitfähigkeit der Atmosphäre auf diese Weise bestimmt wurden, ist bei der späteren Bearbeitung nur jeder zweite Wert berücksichtigt worden. Der zur vollen Stunde festgestellte wurde auf Kurvenpapier mit Teileinteilung übertragen. Auf diese Weise entstanden die wiedergegebenen Kurven. Die Zahlen am Rande geben die Werte für $\lambda_+$ bzw. $\lambda_-$ nach Multiplikation mit $10^{-4}$ in E.S.E. pro Minute an. Die verstärkte Vertikallinie bezeichnet Mitternacht.




Kurve 1. Der verstärkte Vertikalstrich bezeichnet die Mitternachtsstunde. Dies gilt für alle Kurven. 24.—31. Januar 1925 in Hamburg. Keller des Botanischen Instituts. + Ladung des Zerstreuungskörpers.



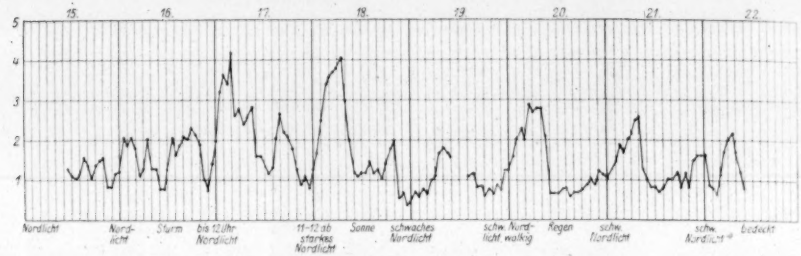

Kurve 2. 15.—21. Juni 1925. Akureyri in Island. Dunkelzimmer im 2. Stock eines Betonhauses. + Ladung.



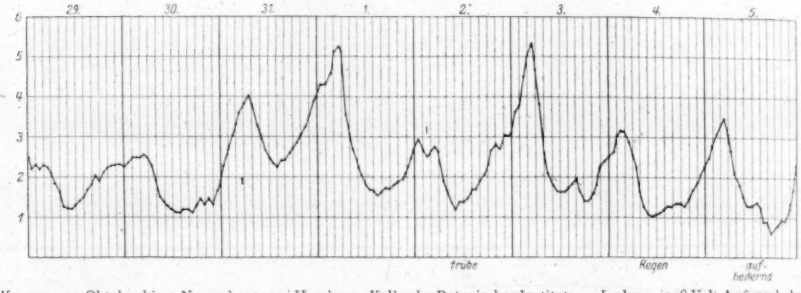

Kurve 3. 20.—27. August 1925. Akureyri. + Ladung.

## Versuchsergebnisse.

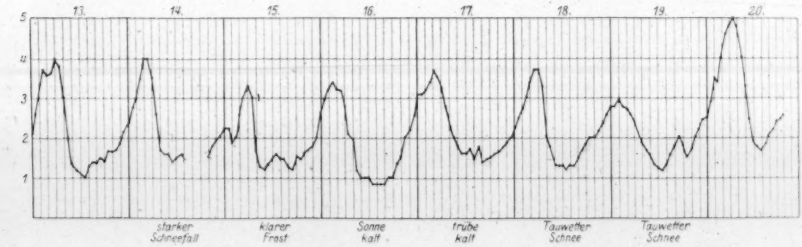
Die neueren Untersuchungen wurden, soweit sie in Hamburg ausgeführt worden sind, in demselben Hause, aber in einem anderen Keller gemacht als die Elektroskop-Versuche aus dem Jahre 1919. Sie bestätigen dennoch die damals gemachten Erfahrungen. Auch die Ergebnisse der Untersuchungen in Island fügen sich völlig in das allgemeine Schema. Die Tagesperiodizität der Zerstreuung kommt in den neuen Kurven sogar noch deutlicher heraus, als in den früheren Arbeiten. Das Maximum liegt in den frühen Morgenstunden, gewöhnlich zwischen 4 und 6 Uhr. Der Auf- und der Abstieg zu und von diesem Maximalwert geht im ganzen schnell vor sich, so daß tagsüber die Kurve entweder




Kurve 4. 15.—22. September 1925. Akureyri. — Ladung.

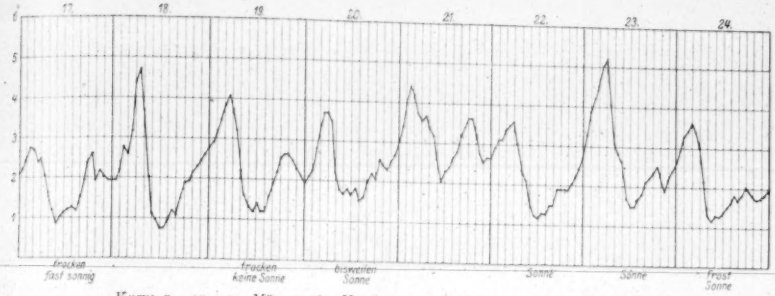



Kurve 5. 29. Oktober bis 5. November 1925. Hamburg. Keller des Botanischen Instituts. — Ladung. 198 Volt Anfangsladung.

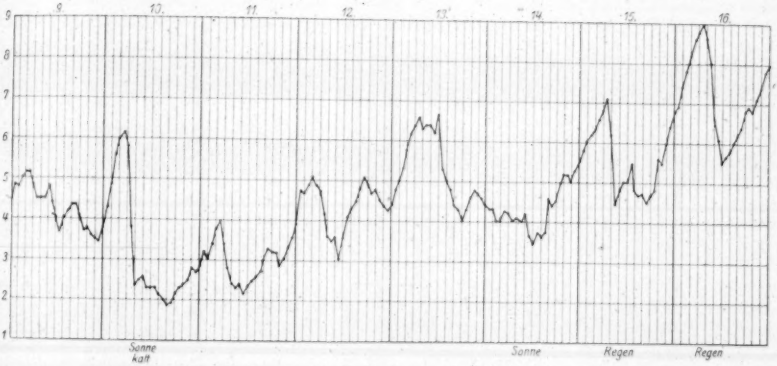



Kurve 6. 13.—20. Dezember 1925. Hamburg. + Ladung 198 Volt Anfangsladung.

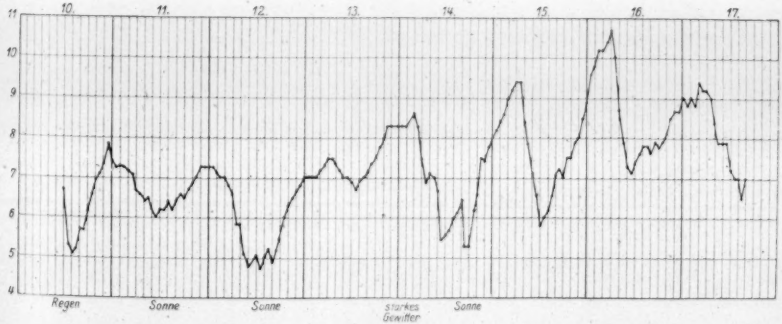
ganz flach bleibt, oder es tritt am Nachmittag ein zweites, kleineres Maximum auf. In den Frühjahrsmonaten März und Anfang April kann dies zweite Maximum so groß werden, daß es das Morgenmaximum in seiner Höhe fast erreicht, indem dieses dann noch relativ niedrig ist. Es macht sich neben der Tagesperiodizität nämlich auch eine Jahresperiodizität deutlich bemerkbar. Im Winter (Kurve 1 und 6) sind die Leitfähigkeitswerte relativ niedrig. Sie liegen meist zwischen 0.5 und $3{,}5 \cdot 10^{-4}$. Der Verlauf der Kurve ist außerordentlich ruhig und gleichmäßig. Im März—April (Kurve 7) tritt die deutliche Doppelwelle auf. Im Mai (Kurve 8) steigen die Leitfähigkeitswerte stark an, sie pendeln meist in dem Bereich zwischen 3 und $9 \cdot 10^{-4}$, können bisweilen sogar den Wert $11 \cdot 10^{-4}$ erreichen. Im August (Kurve 3) ist bereits ein deutliches Absinken zu beobachten, allmählich geht die Kurve zu den gleichmäßigeren Winterwerten (Kurve 5) über. Im Sommer verschwindet zwar die Doppelwelle wieder fast völlig, dafür wird die Kurve in dieser Zeit außerordentlich unruhig (Kurve 2 und 9). Andere äußere Einflüsse machen sich dann sehr stark geltend, so daß die Tagesperiodizität mitunter fast verdeckt wird. Welcher Art diese




Kurve 7. 17.–24. März 1926. Hamburg. + Ladung 171 Volt Anfangsladung.




Kurve 8. 9.—16. Mai 1926. Hamburg. + Ladung 171 Volt Anfangsladung.




Kurve 9. 10.—17. Juni 1926. Hamburg. + Ladung 171 Volt Anfangsladung.

sekundären Einflüsse sind, ist schwer festzustellen. — Die Temperatur spielt keine nennenswerte Rolle. Die Kurven zeigten keine Besonderheiten, als das Elektrometer in Hamburg in dem Keller stand, wo die Temperatur nahezu konstant war, oder in Island in dem zweiten Stock eines Hauses, wo Schwankungen bis zu 4° täglich sehr häufig waren, bisweilen sogar noch

größere. — Ebenso kann dem Licht keine ausschlaggebende Rolle zufallen, sofern es den Zerstreuungskörper nicht direkt trifft. Die Werte für die Leitfähigkeit veränderten sich nicht, als in dem Versuchszimmer in Akureyri in den Zeiten, wenn im gleichen Raum Untersuchungen an Menschen gemacht wurden, täglich für die Dauer von 16 Stunden eine schwache elektrische Lampe brannte. Diese war jedoch nach der Seite, wo die Apparate standen, gut abgeblendet, zudem waren diese in dem Schatten eines großen Schrankes aufgestellt. Auch der Zerstreuungsdraht, derselbe wie der bei den Versuchen in Hamburg verwendete, hing dort etwa $^3/_4$ m unterhalb der Zimmerdecke. Wohl traten während dieser Versuchsperioden häufig Störungen auf, die sich aber meist auf Isolationsfehler zurückführen ließen. Diese wurden dadurch veranlaßt, daß stündlich ein Beobachter das Zimmer betrat, und durch die Bewegung im Raume Staub aufgewirbelt wurde. — Die Tagesperiodizität der Leitfähigkeit kommt nicht nur zur Geltung, wenn es im Zimmer dunkel ist, draußen aber ein Wechsel von Tag und Nacht, d. h. von Licht und Dunkelheit, stattfindet, sie bleibt auch bestehen zur Zeit der Mitternachtsonne in Island. Dies zeigt sich in der wiedergegebenen Kurve (Nr. 2) vom 15—21. Juni 1925. — In meiner früheren Arbeit (1919) konnte ich eine geringe Steigerung der Leitfähigkeit als Wirkung künstlichen Lichtes feststellen. Sie war jedoch nur gering. Das Licht ging von starken Osramlampen aus. Als die Ursache des tagesperiodischen Rhythmus kommt diese Lichtwirkung keinesfalls in Frage. — Auch eine Beziehung zum Luftdruck, weder zu seiner absoluten Höhe, noch zu seinen Schwankungen ließ sich in den neuen Untersuchungsergebnissen erkennen. In Island blieb der Stand des Barometers zu jener Zeit bisweilen tagelang unverändert. Die Kurven der Leitfähigkeit waren indes in dieser Zeit nicht flacher. — Ebensowenig machte sich ein Einfluß der relativen Feuchtigkeit auf die elektrische Leitfähigkeit bemerkbar. —

In diesen Beobachtungen über den geringen Einfluß der besprochenen Außenfaktoren stimme ich ebenso sehr mit Schlenck überein, wie darin, daß Föhn, bisweilen Gewitter, vor allem aber Schwüle begleitet sind von stark gesteigerten Werten der Leitfähigkeit. Sie sind zweifellos größtenteils die Ursache der Gewittererscheinungen. Aber auch das subjektive Empfinden der Schwüle dürfte hauptsächlich durch diesen Faktor hervorgerufen werden. Der hohe Feuchtigkeitsgehalt der Luft, und die gesteigerte Temperatur sind allein nicht imstande dies Gefühl hervorzurufen, wie man in Räumen feststellen kann, in denen dieser Zustand künstlich hergestellt wird. Wie weit beim Föhn die gesteigerte Leitfähigkeit als Ursache oder als Wirkung angesehen werden muß, muß noch festgestellt werden.

Die soeben erwähnten meteorologischen Erscheinungen sind begleitet oder werden verursacht durch eine gesteigerte Leitfähigkeit. Es gibt indes auch Vorgänge in der Natur, durch die die Leitfähigkeit erheblich verringert wird, oder richtiger gesagt, die mit einer Herabsetzung ihrer Intensität zusammenfallen. Das ist das Nordlicht, wie aus den Beobachtungen in Island im Sept. (Kurve 4) hervorgeht. Der Anstieg der Kurve nachts fällt in den betreffenden Nächten ganz fort, oder er erfolgt relativ spät und führt zu keinen so hohen Werten wie gewöhnlich. Da wir heute noch nicht klar sehen über die beim Nordlicht sich abspielenden Vorgänge in der Atmosphäre, und da wir von einem solchen nur sprechen, wenn wir es mit unsern Augen beobachten können, so ist es verfrüht in eine Diskussion darüber einzugehen, welcher Art die Beziehungen der Nordlichterscheinungen zur Leitfähigkeit der Atmosphäre sind. Die vorliegenden Beobachtungen beweisen jedenfalls, daß wenn in den höheren Atmosphärenschichten Nordlicht sichtbar ist, gleichzeitig Veränderungen in dem elektrischen Zustand der Schichten in der Nähe der Erdoberfläche vor sich gehen. Es dürfte demnach der Rückschluß berechtigt sein, daß kosmische Einflüsse bei einer Beurteilung der Ursachen der Leitfähigkeit der Atmosphäre berücksichtigt werden müssen. Das ergibt sich auch daraus, daß der Tagesrhythmus der Leitfähigkeit bestimmt ist durch die Ortszeit des Beobachtungsortes. Welche Umstände hierfür maßgebend sind, wissen wir heute noch nicht. Wir wissen wohl, daß die Stellung der Erde zur Sonne dabei eine ausschlaggebende Rolle spielt, nicht aber ihre Lichtwirkung.

Es soll zum Schluß noch die Aufmerksamkeit gelenkt werden auf einige Beobachtungen aus anderen Wissensgebieten, die im engen Zusammenhang stehen mit den oben besprochenen. — In einer Zusammenstellung in der Planta 1926 Heft II habe ich darauf hingewiesen, daß die Kurven der Leitfähigkeit in weitgehendem Maße synchron gehen mit den Kurven verschiedener Funktionen beim Tier und bei der Pflanze. Die Übereinstimmung ist so groß, daß an einer Beziehung all dieser Funktionen zueinander nicht gezweifelt werden kann. Es hat sich indes bei den dahingehenden Untersuchungen herausgestellt, daß die Schwankung der Leitfähigkeit nicht die Ursache sein kann von den Schwankungen der Funktionen der Lebewesen, keinesfalls wenigstens die einzige

und wesentlichste. Ein luftelektrischer Faktor kommt jedoch nur dafür in Frage. Nun wissen wir, daß auch andere luftelektrische Zustände tagesrhythmische Veränderungen erleiden: das Potentialgefälle, der Vertikalstrom, die Raumladung. Die Atmosphäre befindet sich also jederzeit in einem bestimmten elektrischen Zustand, der labil ist, so daß die erwähnten Erscheinungen sehr wechselnde Werte annehmen können. Diese Werte stehen in einem gewissen Abhängigkeitsverhältnis zueinander. Ihre regelmäßigen Schwankungen werden von demselben uns heute noch unbekannten Faktor hervorgerufen. Welche von diesen elektrischen Kräften in den Organismen am stärksten zur Geltung kommt, darüber können wir heute noch nichts Bestimmtes aussagen. Voraussichtlich sind verschiedene Organe für verschiedene Einflüsse empfänglich. Das Eine steht nur fest, daß sowohl die tagesrhythmischen als auch die großen spontanen Schwankungen der Luftelektrizität für das Reich der Lebewesen von ausschlaggebender Bedeutung sind. Derartige Witterungseinflüsse beobachtete Mazza z. B. bei Meerschweinchen, deren Körpertemperatur regelmäßig gemessen wurde.

Auf eine Diskussion darüber, wodurch diese tagesrhythmischen, luftelektrischen Schwankungen hervorgerufen sein könnten, soll hier verzichtet werden. Es sind diesbezügliche Äußerungen von anderer Seite in Aussicht.


## Zusammenfassung.

Es besteht eine Tagesperiodizität der Leitfähigkeit der Atmosphäre in geschlossenen Räumen. Das Maximum fällt meist in die frühen Morgenstunden zwischen 4 und 6 Uhr und zwar nach Ortszeit gerechnet in Island um dieselbe Zeit wie in Deutschland. Die Perioden verändern sich auch nicht zur Zeit der Mitternachtsonne.

Der nächtliche Anstieg fällt ganz fort oder wird stark herabgedrückt in den Nächten, wenn Nordlicht zu beobachten ist.

Neben der Tagesperiodizität besteht eine Jahresperiodizität, wie sie schon von verschiedenen Beobachtern in der freien Natur festgestellt wurde.

Diese Schwankungen der Intensität lassen sich nicht auf den Einfluß des Lichtes, der Temperatur, der Feuchtigkeit oder des Luftdruckes zurückführen. Es muß noch ein weiterer, vermutlich kosmischer Faktor dafür verantwortlich gemacht werden. — Der Wirkung dieses Faktors unterliegt meist unbewußt aber zwangsläufig wahrscheinlich die ganze lebende Natur.


## Literatur.


Heß, V., Die elektrische Leitfähigkeit der Atmosphäre und ihre Ursachen. Sammlung Vieweg. Heft 84 bis 85. 1926.

Mazza, S., Observation de la température des mêmes cobayes dans différents conditions évaluée d'un même thermomètre. Comptes rendues des séances de la soc. biol. **94**, No. 7, 481, 1926.

Obolensky, W. N., Der elektrische Zustand der unteren Atmosphärenschichten an klaren Tagen zu Pawlowsk (1916—1920). Meteorolog. Zeitschr. **53**, 173 bis 177. 1926.

Schlenck, W., Beiträge zur Kenntnis der atmosphärischen Elektrizität, Nr. 63. Registrierung der elektrischen Leitfähigkeit der Luft in einem Kellerraum. Sitzungsberichte d. Akad. d. Wiss. Wien. Math. naturw. Kl., Abt. IIa **131**, 437—443. 1922.

v. Schweidler, E., Beiträge zur Kenntnis der atmosphärischen Elektrizität, Nr. 44. Beobachtungen der luftelektrischen Station Seeham im Sommer 1910. Sitzungsber. d. Kais. Akad. Wien. Math. naturw. Kl. **119**, 1—14, 1910.

v. Schweidler, E. und Sperlich, A., Die Bewegung der Primärblätter bei etiolierten Keimpflanzen von Phaseolus multiflorus. Zeitschr. f. Bot. **14**, 577 bis 597. 1922.

Stoppel, R., Leitfähigkeit und Ionengehalt der Atmosphäre im geschlossenen Raum bei konstanten Licht- und Temperaturverhältnissen. Nachr. v. d. Kgl. Ges. d. Wiss. Göttingen. Math. phys. Kl. 1919.

Stoppel, R., Die Pflanze in ihrer Beziehung zur atmosphärischen Elektrizität. Zeitschr. f. Bot. **12**. 529 bis 575. 1920.


(Eingegangen 2. September 1926.)

---

## Bemerkung zur Arbeit von Herrn K. C. Kar: Die Molekularzerstreuung des Lichtes beim kritischen Zustande[1].

Von L. S. Ornstein und F. Zernike.

1. Die Behauptung des Herrn Kar, daß Smoluchowski die gegenseitige Abhängigkeit der Volumenelemente dadurch berücksichtigt hat, daß er die van der Waalssche Zustandsgleichung benutzt, ist unzutreffend. Es wird nämlich die Zustandsgleichung auf jedes Volumenelement für sich angewandt zur Berechnung der Entropie. Die Unabhängigkeit wird dadurch eingeführt, daß die Gesamtentropie additiv aus diesen Entropien der Teile zusammengesetzt wird.

2. Herr Kar glaubt weiter ernste Einwendungen gegen unsere Methode der Mittelwertbildung erheben zu können. Da er darüber aber nichts weiter ausführt, so ist es uns nicht möglich, darauf einzugehen.

3. Wir stimmen zu, daß in der Gleichung (2) seiner Arbeit (die von uns gegebene Gleichung, die er kritisiert) das Glied mit $\varepsilon$ immer von derselben Größenordnung ist, bemerken aber,

1) Diese Zeitschr. **27**, 380, 1926.

daß sein Wert gegenüber $\frac{\partial p}{\partial v}$ nur in unmittelbarer Nähe des kritischen Zustandes in Betracht kommt.

4. Herr Kar gibt dann eine neue Berechnung der Lichtzerstreuung im kritischen Punkt. Seine frühere Formel für die kritische Dichteschwankung wird dazu in die im Prinzip Rayleigh entnommene Formel (4) eingesetzt. Wir bemerken hierzu, daß Herrn Kar's Formeln ebenso wie schon die Smoluchowskischen Schwankungs-Formeln durch falsche Annäherung erhalten sind, und mit der angenommenen Unabhängigkeit der Volumenelemente in Widerspruch stehen.

5. Außerdem wird auch die optische Formel (4) in der Nähe des kritischen Punktes ungültig. Es sei hier in Anschluß an unsere frühere Arbeit in dieser Zeitschrift[1]) eine übersichtliche Herleitung des schon in unserer ersten Arbeit[2]) aufgefundenen Zusatzgliedes in der Opaleszenzformel gegeben.

Ist, in einem übrigens homogenen Medium, im Volumen $\Delta v$, mit Dimensionen klein gegen die Wellenlänge $\lambda$, eine Abweichung $\Delta\varepsilon$ der dielektrischen Konstante $\varepsilon$ vorhanden, so verursacht diese senkrecht zu einem einfallenden Lichtbündel eine Streustrahlung der Amplitude

$$b = \frac{\pi \Delta\varepsilon \Delta v}{D\lambda^2} \qquad (1)$$

in einer Entfernung $D$, wenn die Amplitude im einfallenden Licht gleich eins angenommen wird.

Es sei die elektrische Kraft im einfallenden Lichte der Frequenz $n$, welches sich mit der Geschwindigkeit $u$ in der $y$ Richtung fortpflanzt, nach $z$ gerichtet und gleich $\cos n\left(t - \frac{y}{u}\right)$. In einer großen Entfernung $D$ liege in der $x$-Richtung der Beobachtungspunkt $P$. Ein Element $\Delta v$ in $x, y, z$ gibt dann für die Opaleszenz in $P$ einen Beitrag

$$\Delta E_x = b \cos n\left(t - \frac{y}{u} - \frac{D-x}{u}\right).$$

Über das Volumen $V$ summiert gibt das:

$$E_x = \cos n\left(t - \frac{D}{u}\right) \sum b \cos \frac{n}{u}(x-y) - \\ - \sin n\left(t - \frac{D}{u}\right) \sum b \sin \frac{n}{u}(x-y).$$

Wir setzen $b$ aus (1) ein und finden für den Mittelwert des Quadrats der Amplitude

$$I = \frac{\pi^2}{D^2\lambda^4}\left[\sum \Delta\varepsilon^2 \Delta v^2 + \sum\sum \Delta\varepsilon_1 \Delta\varepsilon_2 \Delta v_1 \Delta v_2 \cos \frac{n}{u}(x_1 - y_1 - x_2 + y_2)\right].$$

Existiert im Element $\Delta v$ eine Dichteschwankung $\Delta\varrho$, so wird

$$\Delta\varepsilon = 2\mu\Delta\mu = 2\mu \frac{\partial\mu}{\partial\varrho}\Delta\varrho,$$

wo $\mu$ der Brechungsindex ist. Es ist weiter $\frac{n}{u} = \frac{2\pi}{\lambda}$ und also

$$I = \frac{4\pi^2\mu^2\left(\frac{\partial\mu}{\partial\varrho}\right)^2}{D^2\lambda^4}\left[\sum \overline{\Delta\varrho^2}\Delta v^2 + \sum\sum \overline{\Delta\varrho_1\Delta\varrho_2}\Delta v_1 \Delta v_2 \cos \frac{2\pi}{\lambda}(x_1 - y_1 - x_2 + y_2)\right]. \qquad (2)$$

Andererseits findet man für die Dichteabweichung in $V$

$$\delta_V = \frac{1}{V}\sum \Delta\varrho \Delta v \quad \text{und} \quad \overline{\delta_V^2} = \frac{1}{V^2}\left[\sum \overline{\Delta\varrho^2}\Delta v^2 + \sum\sum \overline{\Delta\varrho_1\Delta\varrho_2}\Delta v_1 \Delta v_2\right]. \qquad (3)$$

Kann die Korrelation der Schwankungen vernachlässigt werden, so verschwinden die Doppelsummen in (2) und (3) und es wird

$$I = \frac{4\pi^2\mu^2\left(\frac{\partial\mu}{\partial\varrho}\right)^2}{D^2\lambda^4} V^2 \overline{\delta_V^2}, \qquad (4)$$

das ist die gewöhnliche Annahme. Allgemein ist aber nach l. c.

$$\overline{\Delta\varrho_1\Delta\varrho_2} = a g(r) \quad \text{und} \quad \overline{\Delta\varrho^2}\Delta v = a,$$

wenn die Volumenelemente sehr klein gewählt

1) Diese Zeitschr. **19**, 134, 1918. L. S. Ornstein u. F. Zernike, Die linearen Dimensionen der Dichteschwankungen (zitiert als l. c.).

2) L. S. Ornstein und F. Zernike, Accidental deviations of density and opalescence at the critical point. Amst. Proc. **17**, 793, 1914. F. Zernike, The clustering-tendency of the molecules in the critical state and the extinction of light caused thereby. Amst. Proc. **18**, 1520, 1916.

werden; $g$ ist eine Funktion des Abstandes $r$ zweier Elemente 1 und 2, welche wir berechneten zu

$$g(r) = \frac{3F}{2\pi\varepsilon^2} r^{-1} e^{-kr}, \quad \text{wo} \quad k^2 = \frac{6(1-F)}{\varepsilon^2} \qquad (5)$$

Es ist $1/k$ ein Maß für die Entfernung, in welche die Korrelation sich erstreckt, und so lange diese klein ist gegen die Periode $\lambda$ des cos in (2) bleibt die Relation (4) angenähert gültig. Allgemein gibt die Berechnung der Doppelsumme in (2) mittels (5) aber

$$aV \int_0^\infty g(r)\, d\tau \cos \frac{2\pi}{\lambda}(x-y) = \frac{3aVF}{2\pi\varepsilon^2} \frac{4\pi}{k^2 + \frac{8\pi^2}{\lambda^2}}$$

und für die Doppelsumme in (3) dieselbe Formel mit Weglassung von $\frac{8\pi^2}{\lambda^2}$ im Nenner.

Dadurch wird aus (2) und (3) gefunden

$$I = \frac{4\pi^2\mu^2\left(\frac{\partial\mu}{\partial\varrho}\right)^2}{D^2\lambda^4} \frac{aV}{(1-F) + \frac{4\pi^2\varepsilon^2}{3\lambda^2}}$$

und

$$\delta_T^2 = \frac{a}{V}\frac{1}{1-F}$$

Vergleicht man letzteren Wert mit dem bekannten thermodynamisch berechneten Wert, so findet man $1-F$ proportional $\frac{\partial p}{\partial v}$ und

$$I = \frac{4\pi^2\mu^2\left(\frac{\partial\mu}{\partial v}\right)^2 V}{D^2\lambda^4} \frac{\frac{RT}{N}v}{-\frac{\partial p}{\partial v} + \frac{4\pi^2}{3}\frac{RT}{v^2}\left(\frac{\varepsilon\mu}{\lambda}\right)^2},$$

wo noch das oben benutzte $\lambda$ im Medium durch $\lambda$ im Vakuum ersetzt wurde und übrigens die üblichen Bezeichnungen benutzt sind. Bei Annäherung an den kritischen Punkt geht $\frac{\partial p}{\partial v}$ gegen Null und überwiegt schließlich das zweite Glied im Nenner. Es ist $\varepsilon$ die mittlere Reichweite der Molekularattraktion. Nach der Debyeschen Theorie der van der Waalsschen Kräfte findet man $\varepsilon = \sqrt{\frac{3}{2}}\sigma$, wo $\sigma$ der Moleküldurchmesser ist.

Utrecht und Groningen, September 1926.

(Eingegangen 24. September 1926)

## Über ein Polariskop zur Bestimmung schwacher Polarisationen.

Von Heinrich Rausch von Traubenberg und S. Levy.

Im Folgenden wird ein Instrument beschrieben, welches sich bei der Untersuchung schwach polarisierten Lichtes bewährt hat. Obwohl die darin verwendeten Prinzipien teilweise schon bekannt sind, wird diese Notiz vielleicht als zweckmäßig empfunden werden, wenn es sich darum handelt, bei kleinen Polarisationsgraden die Schwingungsebene zu bestimmen. Unter Vorschaltung eines drehbaren Glasplattensatzes läßt sich dieses Instrument auch ohne weiteres als Polarimeter verwenden.

Bekanntlich entstehen beim Durchgang polarisierten Lichtes durch einen parallel zur Achse geschnittenen Quarzkeil und ein Nicol Interferenzstreifen. Wenn der elektrische Vektor des senkrecht einfallenden linear polarisierten Lichtes mit dem Hauptschnitte und der dazu senkrechten Ebene des Kristalls einen von Null verschiedenen Winkel bildet, so wird das Licht in zwei Wellen zerlegt, welche mit verschiedener Geschwindigkeit sich im Kristall fortpflanzen. Nach dem Austritt aus dem Kristall haben die Wellen eine Phasendifferenz, die von der durchlaufenen Dicke des Kristalls und von der Wellenlänge des Lichtes abhängt. Beim Passieren des Nicols, dessen Schwingungsebene mit der Polarisationsebene des ursprünglich einfallenden Lichtes entweder parallel ist oder auf ihr senkrecht steht, werden beide Wellen in je zwei Komponenten zerlegt, von denen zwei im Nicol unterdrückt werden. Die durchgelassenen Komponenten, die, wie eben erwähnt, eine mit der Dicke des Kristalls variierende Phasendifferenz erhalten haben, schwingen in einer Ebene und sind interferenzfähig. Ein Quarzkeil stellt einen solchen Kristall variabler Dicke dar, daher entstehen bei homogenem Licht dunkle Streifen, die den Keil parallel zur Kante durchziehen. Sie sind am deutlichsten, wenn die miteinander interferierenden Komponenten gleich sind, d. h. wenn die Schwingungsrichtungen im Kristall mit dem elektrischen Vektor des Lichtes und der Schwingungsebene des Nicols einen Winkel von $45^0$ bilden. Wenn der Winkel gleich Null ist, verschwinden die Streifen. Das gibt die Möglichkeit durch das gleichzeitige Drehen von Keil und Nicol die Polarisationsebene durch Verschwinden der Streifen zu bestimmen, wodurch die Vorzüge der Nullmethoden zunutze gemacht werden können.

Bei kleinem Polarisationsgrad wird die Akkommodation auf das Interferenzbild schwierig, besonders bei geringer Lichtintensität. Das Bild der Streifen liegt in unmittelbarer Nähe des

Keiles; wenn es kaum sichtbar ist, werden vom Auge deutlichere Objekte, die in der Visionsrichtung weiter liegen, wie z. B. Blende u. a., unwillkürlich bevorzugt, d. h. es wird auf sie akkommodiert, und die Streifen sind nicht mehr wahrnehmbar.

Dem kann man mit dem folgenden Kunstgriff abhelfen. Verschiebt man den Keil senkrecht zur Kante, so wandern die Streifen durch

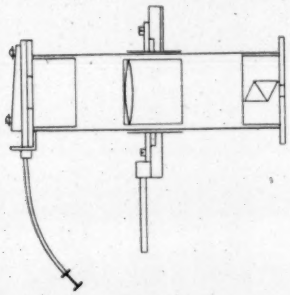


Fig. 1a.

Fig. 1b.

das Gesichtsfeld. Da bewegliche Objekte die Aufmerksamkeit auf sich lenken, so bewirkt ein langsames Wackeln des Keiles in der erwähnten Richtung eine Erleichterung der Akkommodation. Eine schwach vergrößernde Lupe erhöht noch die Brauchbarkeit der Anordnung.

Der abgebildete Apparat (siehe Fig. 1a und 1b) ist folgendermaßen konstruiert. In einem Messingrohr sind Quarzkeil, Lupe und ein kleiner Nicol gegeneinander verstellbar untergebracht. Der Keil ist eingefaßt und durch einen photographischen Auslöser an einem Schlitten leicht beweglich. Das Rohr steckt drehbar in einem Teilkreise, der mit einem Fuß fest verbunden ist.

Von uns wird der Apparat benutzt, um die Polarisation des Kanalstrahlenlichtes zu untersuchen. Zur Monochromatisierung wurden Lichtfilter verwendet.

Der Apparat wurde von dem Institutsmechaniker Herrn Franz Marwan ausgeführt.

Prag, Physikalisches Institut der deutschen Universität.

(Eingegangen 18. Oktober 1926.)

## Die elektrischen Polarisationen einiger Kohlenstoffverbindungen: Geometrische und Stellungs-Isomeren.

Von J. Errera.

(Übersetzt aus dem Französischen v. H. Stücklen.)

### Einleitung.

Ein elektrisches Feld, das an einen Isolator angelegt wird, ruft in dessen Inneren einen Spannungszustand hervor. Alle aufbauenden Teilchen werden in einen Polarisationszustand übergeführt. Die totale Polarisation ist in erster Näherung gleich der Summe der Teilpolarisationen[1]) und setzt sich zusammen aus der Elektronenpolarisation ($P_E$), der Atompolarisation ($P_A$) (der Einzelatome, Ionen oder der Radikale) und, wenn der Körper permanente Dipole besitzt, wenn also die Schwerpunkte der positiven und negativen Ladungen nicht übereinstimmen, aus der Molekularpolarisation ($P_\mu$).

Die totale molare Polarisation eines Mediums wird aus seiner Dielektrizitätskonstante und seiner Dichte bestimmt[2]). Wenn der Körper keine permanenten Dipole besitzt, kann die molare Gesamtpolarisation (in diesem Falle bezeichnen wir sie mit $P$) aus Messungen an der reinen Flüssigkeit berechnet werden. Besitzt er sie, so müssen die Bestimmungen wegen der Assoziation der Dipole an der dampfförmigen Phase angestellt werden oder an einer verdünnten Lösung in einem Lösungsmittel, das selbst ohne permanente Dipole ist[3]). Den Wert der totalen Polarisation $P_\infty$ erhält man in diesem letzten Fall durch Extrapolation aus den

1) L. Ebert, Zeitschr. f. phys. Chem. **113**, 1, 1924; **114**, 420, 1925.

2) $P = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \frac{M}{d}$.

3) P. Debye, Handb. d. Rad. **6**, 597, 1925; hier findet sich eine Literaturübersicht über die einschlägigen Arbeiten seit 1912. Siehe auch R. Sänger, Physik. Zeitschr. **27**, 556, 1926.

Messungen in verdünnten Lösungen. $\frac{P_\infty - P}{P_\infty}$ ist ein Maß für die relative Assoziation der Dipole in der verdünnten Lösung bzw. im dampfförmigen Zustand und in der reinen Flüssigkeit.

Um die Teilpolarisation zu erhalten, deren Summe die totale Polarisation ist, kann man die Frequenz der an die Gase oder Flüssigkeiten angelegten Wechselspannung ändern. Je nach der Frequenz werden die Teilchen alle oder ihrer Größe entsprechend nur zum Teil dem Wechsel der Spannung folgen und zur Polarisation beitragen[1]). Bei Frequenzen von der Größe etwa $10^{10}$ können die molekularen Dipole der Flüssigkeit nicht mehr folgen, da die Zeit ihrer Einstellung zu groß ist[2]). Bei Frequenzen von der Größenordnung $10^{15}$ haben wir nur noch die Elektroneneffekte, die Atomeffekte machen sich nicht mehr bemerkbar[3]).

Man kann das gleiche Resultat wie oben mit Frequenzen von der Größenordnung $10^{10}$ in einer Flüssigkeit erreichen, d. h. man kann die permanenten Dipole ausschalten und eine Polarisation erhalten, die die Summe der Elektronen- und Atomeffekte darstellt, wenn man die Viskosität der Flüssigkeit unendlich erhöht, beim Gefrieren. Die Untersuchung der Dielektrizitätskonstante erstarrter Flüssigkeiten[4]) hat gezeigt:

1. Körper, die als Flüssigkeiten permanente Dipole besitzen, ändern beim Gefrieren in der Nähe des Schmelzpunktes die D.K. mit der Frequenz, die D.K. steigt mit Verringerung der Frequenz[5]). Senkt man die Temperatur um einige Zehntel Grad unter den Schmelzpunkt und steigert die Frequenz auf ca. $10^6$, so findet man für die erstarrten Körper eine D.K., die wir „D.K. des festen Körpers" genannt haben, und die sowohl durch ihre Konstanz (Fehlen einer Dispersion bei Vergrößerung der Frequenz), als auch durch ihren Absolutwert, der sehr viel kleiner ist als der der Flüssigkeit, charakteristisch ist[1]). Es scheint, als ob die Viskosität sich vom makroskopischen Standpunkt aus anders verhielte als vom mikroskopischen; makroskopisch betrachtet wird die Zähigkeit im Momente des Erstarrens unendlich groß, mikroskopisch (Schwerpunkt der Ladungen) steigt sie bei konstanter Frequenz kontinuierlich mit abnehmender Temperatur.

2. Feste Körper, die durch Gefrieren von Flüssigkeiten ohne permanente Dipole entstehen, besitzen keine Dispersion in der Nähe des Schmelzpunktes; ihre D.K. ist ein wenig größer als die der Flüssigkeit. Diese Steigerung entspricht dem Größerwerden der Dichte.

Um zu untersuchen, ob ein Körper permanente Dipole besitzt, genügt es, $P_\infty$ mit der Polarisation des festen Körpers $P_S$ zu vergleichen; $P_S$ wird dabei aus der „D.K. des festen Körpers" und der entsprechenden Dichte berechnet; die Differenz $(P_\infty - P_S)$ ergibt $P_\mu$, die Polarisation der permanenten Dipole.

Es fehlt uns noch die Trennung der Elektronenpolarisation von der Atompolarisation; bekannt ist ihre Summe $P_S = P_E + P_A$[2]). Die Elektronenpolarisation kann der Molekularrefraktion für $\lambda_\infty$ gleichgesetzt werden und wird als Grenzwert aus einer Meßreihe von Refraktionsindizes berechnet; hierbei erhält man ebenfalls Aufschluß über die Wellenlänge, die für die elektrischen Deformationen im Molekül charakteristisch ist[3]).

Führt man bestimmte dieser Werte in die Formel von Debye[4]) ein ($P_\infty$ entspricht $P_0$ und $P_s$ dem Ausdruck $b = \frac{4\pi}{3} N\gamma'$), so läßt sich das elektrische Moment des Moleküls ($\mu$) berechnen.

## Die Meßmethode.

Zur Bestimmung der D.K. verwandten wir die Nernstsche Brückenmethode, die uns auf 1 Proz. genaue Resultate lieferte. Außerdem benutzten wir eine Schwebungsmethode zur Kapazitätsmessung, die eine Genauigkeit von $^1/_2$ Promille ergibt. Wir brauchen auf diese klassischen Methoden nicht näher einzugehen. Die Wellenlänge wurde von 250 m bis 1000 m variiert.

Um die D.K. eines Körpers in fester und flüssiger Phase zu messen, benutzten wir eine Kondensatorform, die von der Nernstschen ab-

1) P. Debye, a. a. O.

2) Bei kolloidalen Lösungen von $V_2O_5$ konnten wir zeigen (Zeitschr. f. Kolloidchem. **32**. 373. 1923), daß stäbchenförmige Partikel von der Länge einiger Hundert $\mu\mu$ sich schon bei Frequenzen von der Größenordnung $10^8$ nicht mehr einstellen. Bedenken wir, daß die D.K. dieser $V_2O_5$-Sole abnorm hohe Werte hat und sich auch mit der Intensität des elektrischen Feldes ändert, so läßt sich in dieser Hinsicht eine Parallele zu ferromagnetischen Körperchen ziehen, bei denen die Suszeptibilität sich mit dem magnetischen Felde ändert.

3) Um ein Bild zu gebrauchen: Das Schiff ist zu groß oder die Wellen sind zu kurz; das Schiff bleibt in Ruhe.

4) J. Errera, Journ. d. Phys. **5**, 304, 1924; **6**. 390. 1925.

5) Für Eis z. B. ist bei $-2^0$ C für $\lambda = 680$ km die D.K.: $\varepsilon = 76$, also von der Größenordnung wie für Wasser; für $\lambda = 900$ m fällt der Wert auf $\varepsilon = 3$.

1) Als neues Beispiel sei Schwefelsäure angeführt. Flüssige $H_2SO_4$ hat $\varepsilon = 84$ (Turner), feste $H_2SO_4$ hat $\varepsilon = 3{,}5$.

2) Als erste Näherung nehmen wir an, daß $P_E$ und $P_A$ für den festen und den flüssigen Zustand gleich sind.

3) H. Isnardi, Zeitschr. f. Phys. **9**. 153, 1922.

4) P. Debye, a. a. O.

Tabelle I.

| Stoff | | D.K. flüssig[3] | Dichte | D.K. fest[4] | Dichte | Gefrierpunkt[1] |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $C_6H_4Cl_2$ | ortho | 20° 9,82 | 1,303 | — 40° 3,03 | 1,475 | — 17° |
| | meta | 20 4,90 | 1,29 | — 35 2,92 | 1,47 | — 24,4 |
| | para | 55 2,42 | 1,25 | + 20 2,67[2] | 1,38 | 53 |
| $C_6H_4Br_2$ | ortho | 20° 7,50 | 1,965 | — 35° 3,14 | 2,25 | — 5,7° |
| | meta | 23 4,74 | 1,957 | — 40 2,98 | 2,23 | — 7,2 |
| | para | 95 2,57 | 1,86 | 20 2,93[2] | 2,10 | 87 |
| $C_6H_4I_2$ | ortho | 20° 5,7 | 2,54 | 0° 3,15 | 2,76 | 26,7° |
| | meta | 25 4,25 | 2,47 | 0 3,0 | 2,76 | 35,4 |
| | para | 120 2,88 | | | | 120,2 |

1) Die Stoffe wurden in unserem Laboratorium durch L. Maricq gereinigt.
2) D.K. an gepreßtem Pulver gemessen.
3) Die Wellenlänge variierte zwischen 300 und 1000 m; es wurde keine Dispersion festgestellt.
4) Gemessen mit $\lambda$ zwischen 250 und 1000 m.

Tabelle II.

| Volumenproz. der in Benzol gelösten Stoffe | $CH_6H_4Cl_2$ | | | | | | $C_6H_4Br_2$ | | | | | | $C_6H_4I_2$ | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | D.K. | | Dichte | | $P$ | | D.K. | | Dichte | | $P$ | | D.K. | | Dichte | | $P$ | |
| | ortho | meta | ortho | meta | ortho | meta | ortho | meta | ortho | meta | ortho | meta | ortho | meta | ortho | meta | ortho | meta |
| 90 | 9,15 | | | | 79,5 | | | | | | | | | | | | | |
| 80 | 8,12 | 4,23 | | | 75,3 | 55,8 | | | | | | | 5,1 | | | | 68,6 | |
| 70 | 7,25 | | | | 70,7 | | | | | | | | | | | | | |
| 60 | 6,21 | | | | 64,8 | | | | | | | | | | | | | |
| 50 | 5,64 | | 1,094 | 1,085 | 60,35 | | 4,6 | 3,42 | 1,425 | 1,42 | 55,8 | 45,63 | | 3,2 | | | | 45,0 |
| 40 | 4,97 | 3,26 | | 25°/₀ | 55,3 | 41,8 | | | | | | | 3,74 | | 1,545 | 1,676 | 48,5 | |
| 30 | 4,23 | | | 0,981 | 49,4 | | | | | | | | | | | | | |
| 20 | 3,57 | 2,82 | | | 42,9 | 35,0 | 3,15 | 2,71 | | | 39,3 | 34,05 | 3,07 | 2,66 | 1,046 | 1,194 | 38,6 | 33,9 |
| 10 | 2,90 | 2,49 | | | 35,3 | 30,2 | 2,7 | 2,46 | | | 33,2 | 29,76 | 2,64 | 2,49 | | | 32,4 | 30,5 |
| 6,66 | 2,72 | 2,45 | | | 32,9 | 29,3 | 2,57 | 2,395 | | | 31,1 | 28,72 | 2,54 | | | | 30,3 | |
| 3,33 | 2,49 | 2,37 | 0,893 | | 29,7 | 28,0 | 2,45 | 2,33 | 0,924 | | 29,0 | 27,4 | 2,38 | | | | 28,4 | |

weicht, aus folgendem Grund: nach unseren Erfahrungen nämlich läßt sich das verschiedenartige Aussehen der Kurven, die Isnardi[1]) und Graffunder[2]) für die D.K. des Benzols als Funktion der Temperatur in der Nähe des Schmelzpunktes fanden, durch die Kondensatorform erklären. Isnardi findet eine Anomalie der Kurve in der Nähe des Schmelzpunktes, die Graffunder weder reproduzieren noch erklären kann. Im Kondensator von Isnardi sind die Elektroden vertikal und die Stromzuführungen wie beim Nernstschen Kondensator auf eine gewisse Strecke in Berührung mit dem Flüssigkeitsdampf. Deswegen kommt zur Kapazität der Stromzuführungen noch eine zwar kleine, aber nach unseren Erfahrungen doch merkliche Zusatzkapazität durch die Stromzuführungen, die durch den Flüssigkeitsdampf verlaufen, hinzu. Diese Zusatzkapazität ist durch die D.K. vom Dampf verursacht. Wenn man die Flüssigkeit gefrieren läßt, so kondensiert sich der Dampf und geht in die feste Phase über; die Stromzuführungen gehen nun durch fast reine Luft und ihre Kapazität ist kleiner. Bei einem solchen Kondensator sind die Kapazitätsänderungen in der Nähe des Schmelzpunktes unregelmäßig, weil sich der Gleichgewichtszustand in der gasförmigen Phase nicht sofort einstellt. Macht man z. B. die Messungen währenddem der Körper schmilzt, so braucht die über der Flüssigkeit liegende Luft eine gewisse Zeit, um sich mit dem Dampf zu sättigen. Im Gegensatz hierzu sind die Stromzuführungen sowohl im Meßkondensator Graffunders als auch in unserem[1]) nicht in Kontakt mit dem Dampf der Flüssigkeit; deshalb verlaufen auch unsere Kurven der D.K. von Flüssigkeiten regelmäßig in der Nähe des Schmelz-

1) H. Isnardi, a. a. O.
2) Graffunder, Ann. d. Phys. 70, 230, 1923.

1) In dieser Hinsicht ähnelt der Kondensator dem von L. Kockel beschriebenen und abgebildeten. Ann. d. Phys. 77, 417, 1925.

Tabelle III.

| | | $P_\infty$ | $P$ | $\frac{P_\infty - P}{P_\infty}$ | $P_E$ | $P_A$ | $P_p$ | $\mu \cdot 10^{18}$ | | | $P_\infty$ | $P$ | $\frac{P_\infty - P}{P_\infty}$ | $P(P_E - P_A)$ | $P_E$ | $P_A$ | $P_p$ | $\mu \cdot 10^{18}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $CHCl = CHCl$ | cis | 98,25 | 54,54 | 0,45 | α) 19,91 | 3,14 | 75,2 | 1,89 | | ortho | 124,0 | 84,07 | 0,32 | 40,2 | 34,4[1]) | 5,8 | 83,8 | 2,0 |
| $Cl_2 = CH_2$ | asymm | 52,0 | 43,8 | 0,16 | α) 20,28 | 2,8 | 28,9 | 1,18 | $C_6H_4Cl_2$ | meta | 70, | 64,2 | 0,08 | 39,0 | 34,6[1]) | 4,4 | 31,0 | 1,21 |
| $CHCl = CHCl$ | trans | 23,04 | 53,07 | 0 | α) 20,37 | 2,7 | 0 | 0 | | para | 37,8 | 37,8 | 0 | 38,11 | 34,8[1]) | 3,4 | 0 | 0 |
| | cis | 77,5 | 53,67 | 0,31 | $D^2$) 23,18 | 3,36 | 51 | 1,55 | | | | | | | | | | |
| $CHCl = CHBr$ | trans | 26,54 | 26,54 | 0 | $D^2$) 23,4 | 3,14 | 0 | 0 | | | | | | | | | | |
| | cis | 68,2 | 53,08 | 0,22 | α) 25,46 | 4,44 | 38,3 | 1,35 | | ortho | 95, | 82,2 | 0,13 | 43,65 | 39,82[4]) | 3,8 | 51,35 | 1,56 |
| $CHBr = CHBr$ | | | | | | | | | $C_6H_4Br_2$ | meta | 66,89 | 66,89 | — | 42,24 | 40,03[4]) | 2,21 | 24,65 | 1,09 |
| | trans | 29,9 | 29,9 | 0 | α) 25,95 | 3,95 | 0 | 0 | | para | 43,56 | 43,56 | 0 | 44. | | | 0 | 0 |
| | cis | 54,0 | 50,53 | 0,06 | α) 35,63 | 6,2 | 12,2 | 0,76 | | ortho | 86,7 | 79,26 | 0,08 | 49,9 | 46,57 | 1,3 | 36,8 | 1,82 |
| $CHJ = CHJ$ | | | | | | | | | $C_6H_4J_2$ | meta | 69,4 | 69,4 | — | 47,8 | | | 21,6 | 1,01 |
| | trans | 41,8 | 41,8 | 0 | — | — | 0 | 0 | | para | | | | | | | | |

1) Berechnet nach Messungen von J. Kalff, Diss. Amsterdam 1924.
2) Messungen von H. van de Walle, Acad. Roy. Belg. in **8**, 21, 1923.
3) Messungen von G. Chavanne u. J. Vos, Bull. Soc. Chem. Belg. **26**, 287, 1912.
4) Die Refraktionsindizes sind mit einem Pulfrichschen Refraktometer gemessen. In der Literatur haben wir folgende Indizes nicht angegeben gefunden:

| | | | |
|---|---|---|---|
| $C_6H_4Br_2$ | bei 20° | für $\lambda = 6563$ m | $n = 1{,}60230$ |
| | (ortho) | „ $\lambda = 5893$ m | $n = 1{,}60812$ |
| | | „ $\lambda = 4861$ m | $n = 1{,}62390$ |
| | | „ $\lambda = 4391$ m | $n = 1{,}63706$ |
| $C_6H_4Br_2$ | bei 20° | „ $\lambda = 6563$ m | $n = 1{,}60268$ |
| | (meta) | „ $\lambda = 5893$ m | $n = 1{,}60868$ |
| $C_6H_4J_2$ | bei 20° | „ $\lambda = 6563$ m. | $n = 1{,}70885$ |
| | (ortho) | „ $\lambda = 5893$ m | $n = 1{,}71789$ |

5) Die Meßtemperaturen sind in Tabelle II angegeben.

punktes. Wegen der experimentellen Vorsichtsmaßregeln, auf die man bei der Messung der D.K. und der Dichte von Körpern in festem und flüssigem Zustand zu achten hat, verweise ich auf eine frühere Arbeit[1]). Die D.K. fester Körper, deren Schmelzpunkt zu hoch liegt, haben wir an gepreßten Pulvern gemessen. Auf die Einzelheiten der hierbei verwandten Technik werden wir in einer anderen Arbeit zurückkommen.

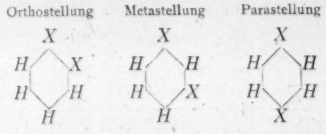
## Die experimentellen Resultate.

Es schien uns von Interesse, die verschiedenen Polarisationen an einigen Äthylenisomeren und einigen Benzol-Stellungs-Isomeren zu untersuchen, wo die aufbauenden Atome die gleichen, nur ihre Stellungen im Molekül verschiedene sind. Wir haben die Dihalogenderivate gewählt, um so eine Gruppe einfachster Körper zu untersuchen; in diesen 2 Isomerenfamilien finden sich invariable Bestandteile neben solchen, die wir verändert haben. Den invariablen Teil bilden für die Äthylenisomere die 2 doppelt gebundenen Kohlenstoffe und 2 Wasserstoffatome, für die Benzolisomere der Benzolkern mit 4 Wasserstoffatomen. Der variable Teil sind in beiden Gruppen Chlor-, Brom- und Jodatome. Die 6 folgenden Schemata sollen die untersuchten Isomere wiedergeben. ($X$ bedeutet das Halogenatom.)

Äthylenisomere:

| cis-Stellung | asymmetr. Stellung | trans. Stellung |
|---|---|---|
| $H \quad H$ | $H \quad X$ | $H \quad X$ |
| $C = C$ | $C = C$ | $C = C$ |
| $X \quad X$ | $H \quad X$ | $X \quad H$ |

Benzolisomere:




Die folgenden Tabellen geben unsere Meßergebnisse wieder.

Tabelle I enthält die D.K., Dichten und Schmelzpunkte der Benzolisomeren.

Tabelle II zeigt die Änderung der D.K. und der Dichten der in Benzol[1]) gelösten Benzol-

1) J. Errera, Acad. Roy. Belg. Bull. 1926, S. 327.

1) Die Frage, ob dem Benzol ein molekulares Moment zuzuschreiben sei, schien in negativem Sinne gelöst zu sein (siehe für Literatur O. Blüh, Physik. Zeitschr. **27**, 266, 1926). Sie ist durch C. P. Smith (Journ. Americ.

isomere und die aus diesen Daten berechnete Polarisation. Aus den Werten der Polarisation in verdünnten Lösungen haben wir $P_\infty$ extrapoliert.

Tabelle III gibt die verschiedenen Polarisationen (nach der Definition in der Einleitung) und die elektrischen Momente der Äthylen- und Benzolisomere[1]) wieder.

Seit Werner[2]) weiß man, daß die cis-Isomere des Äthylens in einer Reihe physikalisch-chemischer Eigenschaften den Ortho-Benzol-Derivaten gleichen, während die trans-Derivate den para-Derivaten ähneln.

Aus Tabelle III lassen sich für die Dihalogenderivate folgende Schlüsse ziehen:

1. Die trans- und para-Isomere besitzen kein elektrisches Moment[3]) (wenigstens keins mit unserer Methode nachweisbares), während die ortho- und cis-Derivate ein relativ großes aufweisen. Das Moment der meta- ist schwächer als das der ortho-Isomere. Die asymmetrische Äthylenform, bei der die 2 Chloratome an das gleiche Kohlenstoffatom gebunden sind, und die eine sehr unbeständige Bindung darstellt, hat ein weniger großes Moment als die cis-Form.

2. In den beiden Isomerenreihen nimmt das elektrische Moment in der Reihenfolge: Chlor-, Brom-, Jodderivate ab, so wie es dem schwächer werdenden elektronegativen Charakter der Halogene entspricht. Das Molekularmoment der cis-Äthylene ist kleiner als das der entsprechenden ortho-Benzole.

3. Der Grad der Assoziation im reinen Lösungsmittel ist stark für die ortho- und cis-Derivate, schwächer für die meta- und asymmetrischen Formen und null oder nicht meßbar für die para-Derivate.

4. Für die verschiedenen Benzolderivate in ortho- und meta-Stellung, sollte, wenn man annimmt, daß der Kern nicht deformiert ist, das Verhältnis der elektrischen Momente gleich sein. Wenn man nun berücksichtigt, daß die 2 Halogenatome in der Orthoform unter $60^0$ und in der meta-Stellung unter $120^0$ zueinander stehen, sollte dies Verhältnis $\sqrt{3} = 1{,}73$ betragen. Für die Dichlorbenzole finden wir das Verhältnis 1,65, für die Dibromverbindungen 1,43 und für die Dijodverbindungen 1,31. Dies scheint darauf hinzudeuten, daß eine um so stärkere Deformation des Benzolkernes eintritt, je größer das Atomgewicht der Substituenten ist.

5. Man weiß aus früheren Arbeiten, daß die Elektronenpolarisation, also die Molekularrefraktion, größer ist für die trans-[1]) als für die cis-Derivate und größer für die para- als für die ortho-Derivate. Ebenso hat die Untersuchung der Ultraviolett-Absorptionsspektren[2]) eine stärkere Absorption für die trans- und para-, als für die cis- und ortho-Derivate ergeben. Die Polarisation und Absorption scheinen dann am stärksten zu sein, wenn, bei Frequenzen von der Größenordnung $10^{15}$, wo die molekularen elektrischen Momente keine Rolle mehr spielen, die halogenen am weitesten voneinander entfernt liegen und sich so am wenigsten gegenseitig stören.

6. Die Konstitutionsformeln der Dihalogen-Äthylen-Derivate, die auf Grund rein chemischer Überlegungen aufgestellt sind, stehen noch bisweilen zur Diskussion. Die Messungen der Polarisation und der Ultravioletabsorption bilden eine starke Stütze für ihre Richtigkeit.

7. Wenn auch die Konstitutionsformeln der Dihalogen-Benzol-Derivate als sicher gelten dürfen, so steht die Frage nach der Ladung der einzelnen Wasserstoff- und Halogenatome noch offen. Eine größere Anzahl von Autoren beschäftigen sich in der Polartheorie des Benzols mit der Frage und vermuten, daß die an die Kohlenstoffe gebundenen Radikale teils positive, teils negative Ladungen tragen[3]). Unsere experimentellen Resultate über die elektrischen

Chem. Soc. **114**, 432, 1925) wieder aufgeworfen worden, der dem Benzol ein Molekularmoment von der Größe $2 \cdot 10^{-19}$ gibt. In einer kürzlich erschienenen Arbeit haben wir die Polarisation von Benzol und Cyklohexan in festem und flüssigem Zustand gemessen (Acad. Roy. Belg. Bull. 1926, S. 327). Beide Körper besitzen keine permanenten Dipole, aus Gründen, die wir in der Einleitung auseinandergesetzt haben. Für flüssiges Benzol z. B. beträgt bei $5{,}5^0$ die D.K. 2,311 und die Polarisation 26,54; für festes Benzol von $5^0$ steigt die D.K. auf 2.599 und die Polarisation auf 26,70. Da Polarisation und D.K. für den festen Körper größer sind als für die Flüssigkeit, schließen wir, daß Benzol keine permanenten Dipole besitzt. Vom theoretischen Standpunkt aus ist die Frage von R. Sänger (Physik. Zeitschr. **27**, 165, 1926) behandelt.

1) Weitere Angaben über die Äthylenisomere vgl. J. Errera u. M. Lepingle, Bull. Acad. Roy. Belg. 1925. S. 150 und J. Errera, Journ. d. Phys. **6**, 390, 1925.

2) A. Werner, Lehrb. d. Stereochemie, 1904; vgl. auch z. B. A. Langseth, Zeitschr. f. phys. Chem. **118**, 49, 1925.

3) Eine Prüfung der oben angegebenen Schemata läßt voraussehen, daß, wenn man den Wasserstoff- und Halogenatomen verschiedene Ladungen erteilt, dann die Schwerpunkte der Ladungen zusammenfallen und keine permanenten Dipole resultieren können.

1) Vgl. unter anderen S. Smiles, The relations between chemical constitution and some physical properties, 1910. S. 304, wo die Messungen von Brühl aus dem Jahr 1896 referiert sind, ferner einen Vortrag von G. Chavanne, Revue gén. des sciences **35**, 333, 1924.

2) J. Errera u. V. Henri, C. R. Acad. Paris **180**, 2049, 1925; J. Errera, Journ. d. Phys. **7**, 215, 1926 für Äthylen-Dihalogen-Derivate; F. W. Klingstedt, C. R. Acad. Paris **175**, 1065, 1923 für die Dihalogen-Benzol-Derivate. Die Untersuchung der Benzolderivate in dampfförmigem Zustand ist im Gange.

3) Eine vollständige Diskussion des Problems der Polartheorie findet sich im Buche von Victor Henri, Structure des molécules. Paris, Hermann, 1925.

Momente scheinen uns mit diesen Hypothesen der Polartheorie nicht im Einklang zu stehen.

8. Zusammenfassend sehen wir also wieder, daß die D.K. eines Stoffes nicht so sehr von den aufbauenden Atomen abhängt wie in erster Linie von ihrer Stellung im Molekül. Diese Stellung verursacht die Verschiebungen der Schwerpunkte der positiven und negativen Ladungen.

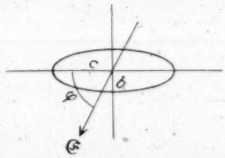
Brüssel, Technische Fakultät der Universität.

(Eingegangen 15. Oktober 1926.)

## Über die Dielektrizitätskonstante der Stäbchensole.

Von J. J. Bikerman.

Zur Erklärung der hohen Dielektrizitätskonstanten der Stäbchensole nahmen Hrn. A. Szegvari und E. Wigner[1]) an, daß die gegen das kolloide Teilchen verschiebbare Ionenhülle eine starre „Scheide" bildet und daß die gegenseitige Verschiebung nur soweit erfolgt, bis die Anziehung des entblößten Teils des kolloiden Stäbchens und des herausragenden Teils der Hülle der trennenden Kraft des elektrischen Feldes gleich geworden ist. Die Hypothese,




deren Glaubwürdigkeit ich nicht zu besprechen gedenke (sie scheint mit der Existenz der Kataphorese unvereinbar zu sein), wurde aber nur für einen Grenzfall durchgerechnet, so daß die Abhängigkeit der Dielektrizitätskonstante von der Temperatur und der Feldstärke unberücksichtigt blieb. Man gewinnt einen Ausdruck für diese Abhängigkeit (sowie eine von der Szegvari-Wignerschen abweichende Formel für den Grenzfall), wenn man die Poissonsche Theorie der Induktion mit den statistischen Betrachtungen Langevins verknüpft.

Ein um die Achse $a$ frei drehbares Rotationsellipsoid befindet sich im homogenen zur $a$ senkrechten Felde $\mathfrak{E}$ (vgl. die obenstehende Figur). Bedeutet $\varphi$ den Winkel zwischen $\mathfrak{E}$ und der $c$-Achse, so ist die Elektrisierung in der $b$- bzw. $c$-Richtung[2])

$$B = \frac{\varepsilon_0}{\frac{\varepsilon_0}{\varepsilon - \varepsilon_0} + M_0} \cdot \frac{\mathfrak{E}}{4\pi} \cdot \sin\varphi = \beta \cdot \mathfrak{E} \cdot \sin\varphi$$

$$C = \frac{\varepsilon_0}{\frac{\varepsilon_0}{\varepsilon - \varepsilon_0} + N_0} \cdot \frac{\mathfrak{E}}{4\pi} \cdot \cos\varphi = \gamma \cdot \mathfrak{E} \cdot \cos\varphi$$

($\varepsilon_0$ die Dielektrizitätskonstante des Mediums, $\varepsilon$ die des Ellipsoids, $M_0$ und $N_0$ zwei nur vom Verhältnis der Halbachsen $b:c$ abhängige dimensionslose Zahlen).

Das induzierte Moment des Ellipsoids in der $\mathfrak{E}$-Richtung ist also, wenn mit $v$ das Volumen des Ellipsoids bezeichnet wird,

$$\mathfrak{M} = v \cdot \mathfrak{E}(\gamma \cos^2\varphi + \beta \sin^2\varphi)$$
$$= v \cdot \mathfrak{E}[\beta + (\gamma - \beta)\cos^2\varphi].$$

Sei $c > b$. Dann ist das Drehmoment zu abnehmenden $\varphi$ stets positiv. Es wird durch die Formel gegeben

$$\Theta = \frac{\mathfrak{E}^2}{2} \cdot v(\gamma - \beta)\sin 2\varphi.$$

Die potentielle Energie des Teilchens, dessen $c$-Achse mit $\mathfrak{E}$ den Winkel $\varphi$ einschließt, ist

$$\frac{\mathfrak{E}^2}{2} \cdot v(\gamma - \beta)\sin^2\varphi.$$

Dann beträgt die Anzahl der Teilchen, für welche $\varphi$ zwischen $\varphi$ und $\varphi + d\varphi$ liegt,

$$\text{const.}\, e^{-\frac{\mathfrak{E}^2}{2kT} \cdot v(\gamma-\beta)\sin^2\varphi} \cdot 2\pi \sin\varphi\, d\varphi$$

oder kürzer

$$\text{const.}\, e^{-\beta \sin^2\varphi} \cdot 2\pi \sin\varphi\, d\varphi.$$

Das mittlere Moment (in der $\mathfrak{E}$-Richtung) eines Ellipsoids ergibt sich also zu

$$\overline{m} = \frac{\text{const.} \int_0^{\pi/2} e^{-\beta \cdot \sin^2\varphi} \cdot 2\pi \sin\varphi \cdot v \cdot \mathfrak{E}[(\gamma - \beta)\cos^2\varphi + \beta]\, d\varphi}{\text{const.} \int_0^{\pi/2} e^{-\beta \cdot \sin^2\varphi} \cdot 2\pi \sin\varphi\, d\varphi}$$

1) Kolloid-Zeitschr. **33**, 218, 1923.
2) Maxwell, Treatise, deutsche Ausg. 1883, § 438; Cohn, Das elektromagnet. Feld. L. 1900, S. 94ff.

oder nach der Kürzung

$$\overline{m} = v \cdot \beta \cdot \mathfrak{E} + v(\gamma - \beta)\mathfrak{E} \cdot \frac{\int_0^{\pi/2} e^{p \cdot \cos^2\varphi} \cdot \cos^2\varphi \cdot \sin\varphi \, d\varphi}{\int_0^{\pi/2} e^{p \cdot \cos^2\varphi} \cdot \sin\varphi \, d\varphi}$$

und nach der Integration

$$\overline{m} = v \cdot \beta \cdot \mathfrak{E} + v(\gamma - \beta)\mathfrak{E} \left[ \frac{e^p}{2\sqrt{p} \int_0^{\sqrt{p}} e^{x^2} dx} - \frac{1}{2p} \right] \quad (1)$$

Für kleine $p$-Werte gilt die Reihenentwicklung

$$\overline{m} = v \cdot \beta \cdot \mathfrak{E} + v(\gamma - \beta)\mathfrak{E} \left( \frac{1}{3} + \frac{4}{45} p + \frac{8}{945} p^2 - \frac{16}{14175} p^3 - \cdots \right), \quad (2)$$

die bei $p = 0$

$$\overline{m} = \frac{1}{3} v \mathfrak{E} (2\beta + \gamma)$$

ergibt. Für große Werte von $p$ ist

$$\left. \begin{aligned} \overline{m} &= v \cdot \beta \cdot \mathfrak{E} \\ &+ v(\gamma - \beta)\mathfrak{E} \left( 1 - \frac{1}{p} - \frac{1}{2p^2} - \frac{5}{4p^3} - \cdots \right) \end{aligned} \right| \quad (3)$$

was für $p = \infty$ $\overline{m} = v \cdot \gamma \cdot \mathfrak{E}$ liefert.

Bei Teilchen von molekularen Dimensionen könnte man sich fast immer mit der ersten Annäherung begnügen, wie es der Fall ist in der Theorie der molekularen (magnetischen oder elektrischen) Dipole von Langevin und Debye. Bei Solen kommt man mit der ersten Annäherung aus, nur wenn es sich um sehr kleine oder fast kugelförmige Teilchen oder Teilchen, deren Dielektrizitätskonstante der des Mediums nahe ist, um schwache Felder und hohe Temperaturen handelt.

Zur zahlenmäßigen Auswertung von $p$ sei angenommen, daß die Halbachse $c$ groß gegen $b$ ist. Dann ist

$$\left. \begin{aligned} \beta &= \frac{\varepsilon_0}{4\pi \left( \frac{\varepsilon_0}{\varepsilon - \varepsilon_0} + \frac{1}{2} \right)} \\ \gamma &= \frac{\varepsilon_0}{4\pi \left[ \frac{\varepsilon_0}{\varepsilon - \varepsilon_0} + \frac{b^2}{c^2} \left( \ln \frac{2c}{b} - 1 \right) \right]} \end{aligned} \right| \quad (4)$$

Ist $\gamma = \infty$ oder ist eine Bewegung der Ladungen längs der Ellipsoidoberfläche möglich, was für kolloide Teilchen wahrscheinlich angenähert zutrifft, so ist

$$\beta = \frac{\varepsilon_0}{2\pi}, \quad \gamma = \frac{\varepsilon_0}{4\pi \frac{b^2}{c^2} \left( \ln \frac{2c}{b} - 1 \right)} \quad (5)$$

Bei sehr großem Verhältnis $c/b$ nimmt also die Differenz $(\gamma - \beta)$ mit seinem Quadrate zu. Bei $\varepsilon_0 = 80$, $c/b = 10$ ist $\beta = 13$, $\gamma = 325$. Bei $v = 10^{-14}$ und $T = 300^0$ beträgt dann $p$ 40 $\mathfrak{E}^2$, bei $v = 10^{-17}$ und $T = 300$ ist $p = 0{,}04\,\mathfrak{E}^2$. Im letzteren Fall könnte man bei einem Potentialgefälle von z. B. 300 Volt/cm ($\mathfrak{E} = 1$) die lineare Abhängigkeit zwischen $\overline{m}$ und $p$ annehmen; die bei der Berechnung der Dielektrizitätskonstanten ausschlaggebende Größe $\frac{\overline{m}}{v\mathfrak{E}}$, die wir mit $M$ bezeichnen, würde dann die Form $M = 117 + 9p$ haben.

Ist z. B. $\varepsilon = 10$, $\varepsilon_0 = 80$, $c/b = 10$, so ergibt sich $\beta$ zu $-10$, $\gamma$ zu $-6$. Bei $T = 300^0$ $\mathfrak{E} = 1$ findet man bei $v = 10^{-17}$ $p = 10^{-3}$, bei $v = 10^{-14}$ $p = 1$; im letzteren Falle ist $M = -9 + 0{,}35\,p$.

Um von den Größen $M$ zu den Dielektrizitätskonstanten zu gelangen, benutzen wir die Formel

$$\frac{\varepsilon_m - 1}{\varepsilon_m + 2} = \frac{\varepsilon_0 - 1}{\varepsilon_0 + 2} (1 - \alpha) + M\alpha$$

($\varepsilon_m$ = die Dielektrizitätskonstante des Gemisches, $\alpha$ = die Volumkonzentration der dispersen Phase), die aus der „Diskontinuumstheorie" der Dielektrizitätskonstanten folgt (in Gegensatz zu der Kontinuumstheorie O. Wieners[1]). $\varepsilon_m$ einer 0,01 proz. (Volumprozente!) Lösung ist, wenn $\varepsilon_0 = 80$ und

$$M = 1 \qquad \varepsilon_m = 80.$$
$$M = 200 \qquad \varepsilon_m = 178.$$

Man erhält also unter vernünftigen Annahmen Dielektrizitätskonstanten von der von Herrn Errera[2]) beobachteten Größenordnung. Ein ge-

1) Abh. d. math.-phys. Klasse der Kgl. Sächs. Ges. der Wiss. **32**, Nr. 6, 1912.
2) Kolloid. Zeitschr. **32**, 157, 1923.

nauerer Vergleich mit Erreras Angaben ist aber unmöglich, vor allem, weil man nicht weiß, in welchem Teil der $m - p$-Kurve sich das jeweils gemessene System befindet.

Die Messungen Erreras können vielleicht nur eine — und zwar die am wenigsten charakteristische — Folgerung der Theorie: die Konzentrationsabhängigkeit von $M$ in einem bescheidenen Umfange, bestätigen. So war $M$ in einer 0,018proz. $V_2O_5$-Lösung 16, in einer 0,036proz. 17 (in willkürlichen Einheiten). Damit hört freilich die Übereinstimmung auf, weil $M$ in einer 0,072proz. Lösung gleich ca. 12 gefunden wurde. Hier tut sich wohl die gegenseitige Beeinflussung der Teilchen kund.

Qualitativ steht im Einklang mit den Forderungen der Theorie die Zunahme der Dielektrizitätskonstante

1. mit der Zeit, weil $c/b$ der $V_2O_5$-Teilchen, wie anderweitig bekannt ist, mit der Zeit wächst,

2. mit der Temperatur: Bei kleineren $p$ und unter Voraussetzung, daß $\varepsilon = \infty$ (sonst muß die unbekannte Temperaturabhängigkeit von $\varepsilon$ berücksichtigt werden), verlangt die Theorie, daß $M$ mit steigender Temperatur rascher abnimmt, als $\varepsilon_0$ (vgl. Gleichungen (2) und (5)]. Das ist auch nach Errera (l. c., Tabelle Vd) der Fall, — es war z. B. bei $20^0$ $M = 51$, $\varepsilon_0 = 81$, bei $70^0$ $M = 25$, $\varepsilon_0 = 62{,}2$ — wenn man die Dichte des Sols der Dichte des Wassers bei derselben Temperatur gleichsetzt; ich vermag aber den in dieser Annahme steckenden Fehler nicht abzuschätzen,

3. mit der Feldstärke, statt deren Errera freilich nur die Stromstärke angibt.

Hoffentlich werden die neueren Messungen eine genauere Prüfung der Theorie ermöglichen. Sie werden sich erstrecken müssen auch auf die Gestalt und das Volumen der Teilchen und auf die Dichten der Sole. Sehr erwünscht wäre auch eine Untersuchung im statischen Feld, die vielleicht mit nicht-wässerigen Solen, deren Leitvermögen ja viel geringer ist, glücken könnte.

Zusammenfassung. Es wird die Orientierung von Ellipsoiden im elektrischen homogenen Feld statistisch erfaßt und das Resultat auf das Verhalten kolloider Stäbchensole übertragen. Die sich daraus für die Dielektrizitätskonstanten der Sole ergebenden Schlüsse können, da es an experimentellem Material mangelt, nur in geringem Umfange geprüft werden.

Berlin W 10, Hoffmann-Haus.

(Eingegangen 21. Oktober 1926.)

## Über eine Umformung der theoretischen chemischen Konstanten.

Von E. Wertheimer.

Vor einiger Zeit ist von K. F. Herzfeld eine einfache Ableitung der theoretischen chemischen Konstanten gegeben[1]). Es wird nachgewiesen, daß sich die Teilchenzahl pro Volumeneinheit für ein ideales einatomiges Gas bei Koexistenz mit einer festen Phase bei hinreichend tiefen Temperaturen durch die Gleichung

$$n = \frac{N}{V} = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot e^{-\frac{\lambda_0}{RT}} \qquad (1)$$

darstellen läßt. Durch Verbindung mit der Gasgleichung

$$p = \frac{RT}{V} = \frac{nRT}{N} = nkT \qquad (2)$$

gelangt man dann unmittelbar zu der bekannten Dampfdruckformel, welche die chemische Konstante enthält.

Es ist nun an der betreffenden Ableitung auffallend, daß die Konstante ($h$) der Gleichung (1), wie der Verfasser ausdrücklich hervorhebt, „aus den Eigenschaften des festen Körpers stammt und mit dem Gas nichts zu tun hat“[2]). Denn im Gegensatz hierzu erhält bekanntlich Planck in seiner Strahlungstheorie die gleiche Dampfdruckformel unter der Annahme, daß die Konstante ($h$) die quantentheoretische Bindung des Gases bestimmt und mit der festen Phase nicht zusammenhängt[3]). Beide Anschauungen lassen sich, wie im folgenden gezeigt werden soll, vereinen, wenn man die Annahme macht, daß die betrachtete einatomige Substanz aus Bohrschen Atomen besteht, so daß die Bohrschen Gesetze über die Struktur der Materie in Anwendung gebracht werden können.

Prüfen wir zunächst, ob sich die Konsequenzen dieser Annahme übersehen lassen, wenn man nach dem Vorbild von Planck den gasförmigen Zustand ins Auge faßt! Man kann behaupten, daß sich alle Atome dauernd im stabilsten Zustand befinden müssen, d. h. Quantensprünge gemäß der zweiten Bohrschen Quantenbedingung nicht vorkommen. Denn sonst würde mit steigender Temperatur eine Vergrößerung der intramolekularen Energie eintreten, während die spezifische Wärme der einatomigen Gase

$$Mc_v = \tfrac{3}{2} R \text{ cal.}$$

1) Physik. Zeitschr. **22**. 190. 1921.

2) Tatsächlich wird für das Gas nur die klassische Theorie benutzt.

3) Wärmestrahlung, 5. Aufl., § 179, S. 201 u. § 187.

nur gerade zur Vergrößerung der translatorischen Energie ausreicht. Aber hiermit ist nicht viel gewonnen. Es scheint nicht möglich zu sein, mit Sicherheit die grundlegende Frage zu lösen, ob sich das durch das Auftreten der Konstanten ($h$) angezeigte Quantengesetz in dem Vielkörpersystem der $N$-Atome oder in dem Mikrokosmos, den ein jedes Atom bildet, oder in der Wechselwirkung zwischen Vielkörpersystem und Mikrokosmos abspielt.

Diese Schwierigkeit verschwindet, wenn man entsprechend der Herzfeldschen Betrachtungsweise sich mit der festen Phase beschäftigt. Es scheiden dann zwei der beregten Möglichkeiten aus, und es kommt nur ein Quantengesetz des Mikrokosmos in Betracht. Denn die Gleichung (1) wird unter der Voraussetzung abgeleitet, daß „die spezifische Wärme der festen Substanz praktisch null geworden ist und alle Atome die kleinstmögliche Energie besitzen". Dies bedeutet, daß die Atome keine merklichen Temperaturschwingungen ausführen, sondern ebenso wie im Grenzfall des absoluten Nullpunkts gleichmäßig über den von der Substanz erfüllten Raum verteilt in Ruhe verharren[1]).

Es finden lediglich die Bohrschen intramolekularen Bewegungen statt. Wählt man nach dem Vorbild von O. Stern das einfachste Atommodell, in unserem Fall ein aus Kern und Elektron bestehendes Zweikörpersystem, so sind die betreffenden Bewegungen für den hier in Betracht kommenden ersten Bohrschen Kreis festgelegt durch die Gleichung[1]):

$$h = 2\pi \cdot \frac{M' \cdot m'}{M' + m'} (a + A)^2 \omega, \qquad (3)$$

womit die Bedeutung der Konstanten ($h$) für den vorliegenden Fall ermittelt ist. Da die Gleichung (3) für die feste und für die gasförmige Substanz gilt, ist es sowohl möglich zu sagen, daß die Größe ($h$) aus der einen, als auch, daß sie aus der anderen Phase stammt. Die von Planck und Herzfeld gegebenen Erklärungen sind demnach miteinander vereinbar.

Wir wollen nun die Gleichung (3) mit der Gleichung (1) verbinden. Indem man beachtet, daß

$$m = M' + m',$$

erhält man zunächst

$$n = \frac{N}{V} = \left| \frac{RT}{\frac{M'}{M'+m'} \cdot \frac{m'}{M'+m'} \cdot (a+A)^2 \cdot N \cdot \frac{h\omega}{4\pi}} \right|^{\frac{3}{2}} \cdot e^{-\frac{\lambda_0}{RT}}, \qquad (4)$$

wo nunmehr noch der Nenner des Klammergliedes umzuformen ist. Zu diesem Zweck seien die hierfür in Betracht kommenden Größen zusammengestellt:

Die Größe

$$W = N \frac{h\omega}{4\pi} = -E_0 \qquad (5)$$

ist die Rotationsenergie des Zweikörpersystems, welche mit der Gesamtenergie $E_0$, wie sie z. B. für die Berechnung der Wärmetönung chemischer Prozesse in Betracht kommt, bis auf das Vorzeichen identisch ist. Sie zerfällt in die Rotationsenergie des Kerns

$$W_1 = \frac{m'}{M'+m'} \cdot N \cdot \frac{h\omega}{4\pi} \qquad (5a)$$

und die des Elektrons

$$W_2 = \frac{M'}{M'+m'} \cdot N \cdot \frac{h\omega}{4\pi}. \qquad (5b)$$

Analog zerfällt der Zentralabstand $(a + A)$ von Kern und Elektron durch den Schwerpunkt des Zweikörpersystems in zwei Teile

$$A = \frac{m'}{M'+m'} \cdot (a + A) \qquad (6a)$$

und

$$a = \frac{M'}{M'+m'} \cdot (a + A). \qquad (6b)$$

Diese fünf verschiedenen Größen können bei der Umformung der Gleichung (4) eine Rolle spielen.

Wir machen nun von einer weiteren Betrachtung von K. F. Herzfeld Gebrauch[2]). Es wird darin gezeigt, daß für das mittlere Raumvolumen der gasförmigen Phase (Index $g$) und der festen Phase (Index $f$) die Gleichung

$$V_g = \frac{V_f}{e^{-\frac{\lambda_0}{RT}}} \qquad (7)$$

gelten würde, wenn das mittlere Volumen des Impulsraumes in den beiden Phasen gleich wäre. Setzt man gemäß den Gleichungen (4) und (7)

1) Die tatsächlich vorhandenen Temperaturschwingungen der festen Substanz werden in der Dampfdruckformel bekanntlich durch hinzutretende Integralglieder, welche $c_p$ enthalten, dargestellt. Vgl. etwa Zeitschr. f. phys. Chemie **104**, 216, 1923.

1) Bezeichnungen und Formeln nach A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien, I. Aufl., S. 252. Auf dem ersten Kreis besitzt das System die verlangte kleinstmögliche Energie.

2) Physik. Zeitschr. **23**, 97, 1922. Vgl. auch die Barometerformel, ebenda, **22**, 187, 1921.

$$\left\{\frac{RT}{4\pi\cdot\frac{M'}{M'+m'}\cdot\frac{m'}{M'+m'}\cdot(a+A)^2\cdot N\cdot\frac{h\omega}{4\pi}}\right\}^{\frac{3}{2}}=\frac{N}{V_f}\cdot F(T), \tag{8}$$

so stellt die Funktion $(F)$ die durch die Verschiedenheit des mittleren Volumens des Impulsraums der beiden Phasen entstehende Wirkung dar. Man kann sie dadurch ermitteln, daß man das Atomvolumen $(V_f)$ oder besser das Volumen, welches ein einzelnes Atom im Grenzfall des absoluten Nullpunkts beansprucht, d. i. die Größe $\left(\frac{V_f}{N}\right)$ aus dem Nenner des Klammergliedes ausscheidet.

Diese Aufgabe läßt sich allerdings nicht generell exakt lösen. Die Größe $\left(\frac{V_f}{N}\right)$ wird offenbar davon abhängen, was für ein Raumgitter man der betrachteten Substanz zuerkennt. Aber man kann doch zu einigen bemerkenswerten Resultaten gelangen.

Eine Berechnung der Energien ($W$, $W_1$ und $W_2$) der Gleichungen (5), (5a) und (5b) zeigt, daß die Rotationen des Elektrons ($W_2$) auch im festen Zustand vorhanden sein müssen[1]). Hierzu wird für jedes Atom ein Zylinder von der Grundfläche $(\pi a^2)$ und der Höhe des Durchmessers des Zentralkörpers benötigt. Da der Schwerpunkt des Zweikörpersystems bei relativ großem $M'$ innerhalb des Zentralkörpers $(M')$ liegen kann, kommt die Größe

$$A=\frac{m'}{M'+m'}(a+A)$$

nicht als Linearausdehnung für die Konstruktion des Volumens eines Atoms in Betracht. Hieraus folgt zunächst, daß der Ausdruck

$$\frac{m'}{M'+m'}$$

in der Gleichung (8) gemäß der Gleichung (5a) zu dem Energieausdruck gehört, und die Gleichung (8) nimmt die folgende Form an:

$$F(T)=\frac{V_f}{N}\cdot\left(\frac{RT}{W_1}\right)^{\frac{3}{2}}\cdot\left\{\frac{1}{4\pi\cdot a\cdot(a+A)}\right\}^{\frac{3}{2}}. \tag{8a}$$

Bezüglich des Volumens eines Atoms kann man ferner sagen, daß bei unmagnetischen Substanzen keine Richtung im Raum bevorzugt sein darf. Dann bedarf man für ein jedes Atom anstatt des oben definierten Zylinders einer Kugel vom Inhalt $(\frac{4}{3}\pi a^3)$. Konstruiert man das Raumgitter in der Weise, daß die Entfernung der benachbarten Schwerpunkte voneinander $(2a)$ beträgt, so ist ein noch größerer Raum, nämlich ein Würfel

$$\frac{V_f}{N}=(2a)^3=(4a^2)^{\frac{3}{2}}$$

erforderlich. Da die Größen ($a$ und $a+A$) sich nur um den Bruchteil eines Prozentes unterscheiden, also praktisch identisch sind, schreibt sich alsdann die Gleichung (8a)

$$F(T)=\left(\frac{RT}{W_1}\right)^{\frac{3}{2}}\cdot\frac{\frac{V_f}{N}}{\pi^{\frac{3}{2}}\cdot\frac{V_f}{N}}, \tag{8b}$$

wo lediglich der Faktor $(\pi^{\frac{3}{2}})$ noch der Aufklärung bedarf. Ob er zur Klammer (zur Größe $W_1$) gehört oder durch ähnliche Überlegungen, wie sie in der van der Waalsschen Theorie bezüglich der Größe $(b)$ angestellt werden[1]), zu erklären ist, muß eine offene Frage bleiben.

Indem man nunmehr die Gleichungen (4), (8) und (8b) miteinander verbindet, erhält man

$$n=\frac{N}{V_g}=\frac{N}{\pi^{\frac{3}{2}}\cdot\frac{V_f}{N}}\cdot\left(\frac{RT}{W_1}\right)^{\frac{3}{2}}\cdot e^{-\frac{\lambda_0}{RT}} \tag{9}$$

und mit Berücksichtigung der Gleichung (2) die Dampfdruckformel

$$p=\frac{1}{\pi^{\frac{3}{2}}\cdot\frac{V_f}{N}}\cdot\left(\frac{RT}{W_1}\right)^{\frac{3}{2}}\cdot e^{-\frac{\lambda_0}{RT}}\cdot RT, \tag{10}$$

welche ebenso wie die Gasgleichung jetzt nur noch Energiegrößen enthält.

Es sei noch gestattet, auf folgendes hinzuweisen:

Durch die Festsetzung, daß das einatomige ideale Gas nicht etwa aus Massenpunkten im Sinne der klassischen kinetischen Theorie (Billardkugeln), sondern aus Bohrschen Atomen bestehen soll, wird sowohl über die Energiekonstante als auch über die Entropiekonstante verfügt. Denn zur translatorischen Energie $(\frac{3}{2}RT)$ tritt, je nachdem, ob man nach der kinetischen Energie oder nach der Gesamtenergie des Gases fragt, der positive oder der negative Wert der Gleichung (5) hinzu. Ferner

1) Sie sind z. B. beim $H$-Atom von der Größenordnung 300 000 cal pro Grammatom. Dagegen beträgt $W_1$ nur 167 cal. Es ist a priori möglich, daß diese Rotationen $(W_1)$ in festem Zustand nicht vorhanden sind, einen Teil der Verdampfungswärme bilden und sich erst beim Übergang in den gasförmigen Zustand ausbilden. Dies kann aber nicht für $W_2$ gelten.

1) Vgl. J. P. Kuenen, Zustandsgleichungen, S. 17 u. a. a. O.

ergibt sich aus der Gleichung (3) die für die Entropiekonstante erforderliche Größe ($h$). Um diese beiden Konstanten im vorliegenden Fall zu erhalten, hat man demnach keine quantentheoretischen Annahmen, welche über die Gleichung (3) hinausgehen, nötig. Wegen der noch in allen Fällen zu berücksichtigenden Strahlungsenergie sei auf zwei frühere Arbeiten des Verfassers hingewiesen[1]).

Es sei noch bemerkt, daß sich das für die Byksche Quantentheorie der übereinstimmenden Zustände charakteristische „reduzierte Wirkungsquantum“[2])

$$w = \frac{h}{m^{\frac{1}{2}} \cdot \left(\frac{v_{kr}}{N}\right)^{\frac{1}{3}} \cdot (kT_{kr})^{\frac{1}{2}}}$$

durch eine analoge Umformung auf die Form

$$w = \text{konst.} \left(\frac{W_1}{RT_{kr}}\right)^{\frac{1}{2}}$$

bringen läßt.

1) Zeitschr. f. Phys. **32**, 596, 1925, ebenda **38**, 675, 1926, speziell § 8.
2) Ann. d. Phys. **66**, 168, 1921. Der Index ($kr$) bezeichnet die kritischen Größen.

(Eingegangen 18. Oktober 1926.)

## Beobachtungen über anomale Osmose durch Kollodiummembranen[1]).

Von P. J. Jurišić.

J. Loeb[2]) hat sich in einer Reihe interessanter Untersuchungen mit Erscheinungen der anomalen Osmose durch Kollodiummembranen beschäftigt. Wenn man nämlich Kollodiumbeutel von der Form und Größe eines ca. 50 ccm fassenden Erlenmeyerkolbens mit Salzlösungen füllt, mit einem Stöpsel, durch welchen ein Glassteigrohr geht, schließt und in destilliertes Wasser eintaucht, so beobachtet man, daß die in einer bestimmten Zeit überführte Flüssigkeitsmenge im Steigrohr keinesfalls eine Funktion der Salzkonzentration im Kollodiumbeutel ist, wie nach osmotischen Gesetzen zu erwarten wäre. Loeb fand z. B. bei Verwendung von Kalium- oder Natriumferrocyanid, Natriumsulfat und Natriumchlorid als Innenlösung im Kollodiumbeutel, daß die in einer bestimmten Zeit erreichte Steighöhe mit wachsender Konzentration der Innenlösung einem Maximum zustrebt, welches ungefähr zwischen Konzentrationen von $m/256$ und $m/512$ liegt. Bei weiteren Steigerungen der Konzentration werden die erreichten Steighöhen kleiner, um dann von Konzentrationen, die um $m/32$ gelegen sind, wieder endgültig zu steigen. Wenn man dagegen als Innenlösung Salzkonzentrationen mit mehrwertigem Kation verwendet, wie z. B. $MgCl_2$, so kommen die erwähnten Erscheinungen innerhalb des erwähnten Konzentrationsbereiches bis ca. $m/32$ nicht zum Ausdruck.

Dieses Anwachsen bzw. das Abnehmen der überführten Flüssigkeitsmenge bis zum endgültigen Steigen der Flüssigkeitssäule von einer Konzentration von ca. $m/32$ aufwärts, ist in bezug auf die osmotischen Erscheinungen anomal, indem in diesem Konzentrationsbereiche bei der Flüssigkeitsüberführung hauptsächlich elektrische Kräfte im Spiele sind. Kollodium gehört nämlich in jene Gruppe von Stoffen, die in Berührung mit Lösungen verschiedener Elektrolyte stets ihre negative elektrische Ladung behalten. Selbst in $HCl$ und $AlCl_3$ wird Kollodium — wie Gyemant[1]) zeigen konnte — bloß nahezu entladen. Diese Ladung wird als eine Folge der vorwiegenden Adsorption von Anionen der Elektrolyte gedeutet und steigt ungefähr mit der elektrochemischen Wertigkeit dieser Ionen. Auf diese Weise wird zwischen dem Adsorbens und der betreffenden Elektrolytlösung ein Grenzpotentialsprung hergestellt. (Freundlich[2]). Perrin[3]) dagegen ging von der Annahme aus, daß die Aufladung von Membranen durch verschiedene Adsorption von $H$ bzw. $OH$ bedingt ist. Membranen aus Zellulose, Agar und Kollodium erhalten deswegen ihre negative Ladung, weil sie nur $OH$ adsorbieren können.

Wie bei anderen elektrokinetischen Erscheinungen kommt auch im Gebiete der anomalen Osmose die Wertigkeit der Ionen zum Ausdruck. Es hat sich gezeigt, daß die erwähnten Steighöhen im Bereiche der anomalen Osmose auch dann große Verschiedenheit aufweisen, wenn man als Innenlösung Lösungen von Elektrolyten verwendet, deren Ionenwertigkeit verschieden ist, die aber untereinander osmotisch gleichwertig sind, d. h. den gleichen Siedepunkt bzw. Gefrierpunkt haben. Daß aber diese Erscheinungen keineswegs bloß durch die elektrochemische Wertigkeit der Ionen eindeutig bestimmt sind, folgt auch daraus, daß sich $H$ und $OH$ wie mehrwertige Kationen bzw. Anionen verhalten.

1) Diese Untersuchungen wurden mit Hilfe eines Stipendiums der Rockefellerstiftung ausgeführt. Ich spreche dafür auch an dieser Stelle der Rockefellerstiftung meinen innigsten Dank aus.
2) J. Loeb, Journ. Gen. Phys., 1919, 1920.

1) A. Gyemant, Kolloid-Zeitschr. **28**, 1921.
2) H. Freundlich, zit. n. Höber: Phys. Chemie d. Zelle . . ., 1922, S. 190.
3) J. Perrin, Journ. Chim. Phys. **2** und 3.

Zur Erklärung der erwähnten Erscheinungen an den Kollodiummembranen wird folgendes geltend gemacht: Durch die vorwiegende Adsorption von Anionen erhält die Kollodiummembran ihre negative Ladung. Die Wassersäule in den Membranporen wird dagegen positiv geladen. Wenn man die Loebschen Kurven über anomale Osmose betrachtet, so scheint es, als ob die Ionen in der Lösung anziehend bzw. abstoßend auf die Wassersäule, ungefähr entsprechend ihrer Wertigkeit, wirken. Das Kleinerwerden der in einer bestimmten Zeit erreichten Steighöhen von Konzentrationen zwischen $m/256$ und $m/512$ wird nun damit erklärt, daß durch den immer größer werdenden elektrostatischen Zug auf die Kationen die negative Membranaufladung verkleinert wird. Von Konzentrationen von $m/32$ aufwärts sollten diese Erscheinungen in das Gebiet des normalen osmotischen Druckes gehören. Was nun weitere Momente bezüglich einer Erklärung der anomal osmotischen Erscheinungen anbelangt, so wurde schon von Th. Graham[1]) der Gedanke geäußert, daß es sich dabei um elektroosmotische Vorgänge handelt. Die treibende Kraft sollte das Potentialgefälle auf den beiden Flächen der Membran sein. Freundlich aber hob hervor, daß das Potentialgefälle allein für die Erklärung dieser Erscheinungen nicht genügen kann. Da aber die Masse der Porenwand der Kollodiummembran kein völliger Isolator ist, „können sich also Lokalströme ausbilden, die in der einen Richtung durch die Poren der Membran, in der anderen durch die Wand fließen, und diese Lokalströme können eine elektroosmotische Überführung der Flüssigkeit bewirken". (Freundlich, Kapillarchemie, 1923, S. 365.)

Über weitere Momente bezüglich der Erklärung der anomalen Osmose vgl. Höber, Physik. Chemie, 1922, S. 206—207 bzw. Freundlich, Kapillarchemie, 1923, S. 367—369.

Preuner[2]) hat bei seinen Untersuchungen über anomale Osmose durch Kollodiummembranen die Angaben Loebs bezüglich der Lage des Maximums bzw. Minimums vor dem endgültigen Steigen der Flüssigkeitssäule mit wachsender Konzentration bestätigen können. Er führt diese Erscheinungen auf Diffusionspotentialdifferenzen beiderseits der Kollodiummembran zurück. Seine Messungen, die er mit der Kompensationsmethode ausgeführt hat, zeigten einen Parallelismus zwischen der erreichten Steighöhe im anomalen osmotischen Konzentrationsbereich und der Höhe des Diffusionspotentials. Für den normalen Verlauf dieser Erscheinungen betrachtet Preuner als eine wichtige Vorbedingung, daß jede Erschütterung der Flüssigkeiten vermieden wird.

Meine Mitteilung verfolgt den Zweck zu zeigen, daß anomale osmotische Erscheinungen keinesfalls eine allgemeine Charakteristik von Kollodiummembranen sind, mindestens in jener Fassung nicht, die diesen Erscheinungen von Loeb und Preuner gegeben wurde, und daß hier Faktoren mitspielen, die noch zu berücksichtigen wären.

## Methodik.

Ich arbeitete bei meinen Versuchen mit Kollodiumhülsen, die ich in Anlehnung an Sörensen[1]) mittels eines Reagenzrohres von ca. 2 cm Durchmesser hergestellt habe. Das Reagenzrohr, welches am Boden ein Loch hat, wurde in 10 Proz. Kollodiumlösung [Zelloidin (Schering) gelöst Alkohol : Äther = 1 : 1] 2- bis 3 mal eingetaucht. Nach dem Abtropfen des überflüssigen Kollodiums wurde das Reagenzrohr in horizontaler Lage 10 Min. lang mit der Hand gedreht und weitere 15 Min. getrocknet. Dann wurde das Reagenzrohr mit Wasser gefüllt und für etwa 30 Min. in ein Becherglas mit destilliertem Wasser eingetaucht. Vor dem Abziehen der Kollodiumhülse muß der Kollodiumpfropf im Reagenzrohr abgetrennt und ein kreisrunder Schnitt im oberen Teile der Hülse gemacht werden. Ebenso wird das Reagenzrohr mit Wasser gefüllt. Das Abziehen selbst geschieht sehr leicht, vorausgesetzt natürlich, daß die Außenseite des Reagenzrohres mit Kaliumbichromatschwefelsäure oder Seifenwasser gründlich gereinigt wurde. Die so hergestellten Hülsen waren vollkommen durchsichtig. Eine Vorbedingung dafür ist, daß der Äther vor dem Eintauchen des Reagenzrohres in Wasser aus der Hülse verdampft war. Sonst bekommen die Hülsen weiße Flecke. Jede Hülse wurde dann 24 Std. in mehrmals gewechseltem destilliertem Wasser gewässert. Die Hülsen wurden dann auf ein Osmometer mit kapillarem Steigrohr montiert und mit einem Gummiring wasserdicht befestigt (siehe Fig. 1). Inhalt der Hülsen ca. 50 ccm. Die zu untersuchende Lösung wurde durch den Seitentrichter eingegossen. Nach jeder Messung wurde die Kollodiumhülse mit destilliertem Wasser gründlich abgespült, mit Filtrierpapier abgetupft und das Steigrohr gut getrocknet. Bei meinen Versuchen verwendete ich $Na_2SO_4$ reinst, getrocknet Merck. Ich be-

1) Th. Graham, zit. n. Freundlich, Kapillarchemie, 1923, S. 365.
2) A. Preuner, Zeitschr. f. Elektrotechnik, Bd. 29.

1) E. v. Hammarsten, Biochemische Zeitschr., Bd. 140.

stimmte mit dem Chronometer die Zeit, welche die Flüssigkeitssäule brauchte, um 20, 40 und 50 cm zu durchlaufen. Als Außenflüssigkeit diente destilliertes Wasser.

In einer großen Reihe von Messungen, wobei jede Erschütterung peinlichst vermieden

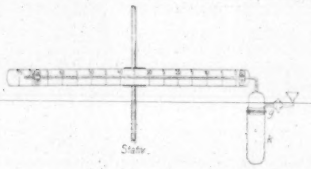



Fig. 1. Osmometer zur Messung der anomalen Osmose. *G* Gummiring; *K* Kollodiumhülse.

wurde, zeigte sich bei keiner Kollodiumhülse jene Regelmäßigkeit der von Loeb uud Preuner angeführten Erscheinungen innerhalb des anomalen osmotischen Konzentrationsbereiches. Wenn schon Anomalien bezüglich der Steighöhen vorkamen, so waren dieselben bei weitem nicht so ausgeprägt, wie in den Versuchen von Loeb und Preuner. Eine große Anzahl von

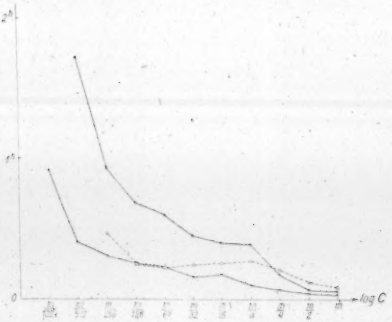



Fig. 2. Zeitkurven der Flüssigkeitsüberführung: × 20 cm; △, ▲ 50 cm; × und ▲ dieselbe Kollodiumhülse.

Hülsen zeigte, ohne irgendwelche Anomalie, ein Größerwerden der Steighöhen mit der Steigerung der Salzkonzentration. Dieselbe Erscheinung zeigten auch die aus 10 proz. Eisessigkollodium hergestellten Kollodiumhülsen. Sie wurden zwecks gründlicher Entfernung der kapillaraktiven Essigsäure mehrere Tage im fließenden Brunnenwasser gewässert, bzw. nach dem Wässern mit schwacher Lauge, zwecks Neutralisation der etwa noch vorhandenen Essigsäure, behandelt und dann wiederum längere Zeit gewässert (Fig. 2).

Diese Kurven sind allerdings in bezug auf den osmotischen Druck anomal, aber in anderem Sinn. Wenn man nämlich diese Kurven mit denjenigen Kurven vergleicht, die man mit isotonischen[1]) Glukoselösungen erhält, so sieht man, daß weit über die Konzentration von $m/32$, wo nach Loeb der osmotische Druck zur Geltung kommen sollte, noch anomale osmotische Verhältnisse herrschen. Der ganze Kurvenverlauf zeigt weit höhere osmotische Werte, als dies den betreffenden Konzentrationen im Vergleich mit isotonischen Glukoselösungen entsprechen

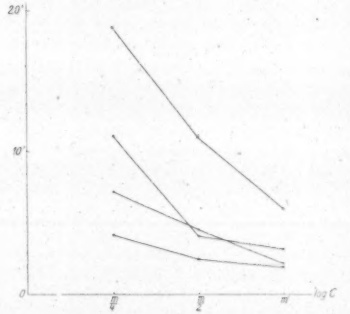



Fig. 3. Zeitkurven der Flüssigkeitsüberführung: × 20 cm; ▲ 40 cm; isotonische Glukosekonzentrationen ● 20 cm; ○ 40 cm.

sollte. Die von Loeb und Preuner gefundenen Erscheinungen sind also für Kollodiummembranen von keiner allgemeinen Gültigkeit. Es müssen dabei noch Faktoren im Spiele sein. Ich denke etwa an die Porengröße des Kollodiums. Darüber sind aber die Untersuchungen noch nicht abgeschlossen. Auch Bartell konnte mit seinen auf Quecksilber hergestellten Kollodiummembranen keine Ähnlichkeit mit den von Loeb und Preuner erhaltenen Kurven konstatieren (siehe Fig. 3).

Nun lag es nahe, die von Preuner gefundene Abhängigkeit des Kurvenlaufes von den erwähnten Potentialdifferenzen (PD) auch bei unserer Versuchsanordnung zu prüfen. Die Messungen der PD wurden ebenfalls wie von Preuner, mit der Kompensationsmethode ausgeführt. Als Elektroden dienten Kalomelelektroden mit gesättigter $KCl$-Lösung. Der Stöpsel in der Heberröhre war geschlossen. Die Ableitung geschah entweder direkt mit Kalomel-

1) Isotonische Glukosekonzentrationen wurden nach Daten in Kohlrausch-Holborn, Leitvermögen . . ., 1916, S. 168 hergestellt.

elektroden — dann war der Seitentrichter des Osmometers geschlossen — oder mittels Agarröhrchen in der bei diesen Messungen üblichen Anordnung. Im letzten Falle war der Stöpsel des Seitentrichters offen. Als Nullinstrument diente ein sehr empfindliches Spiegelgalvanometer. Die Ableitung geschah aus dem Seitentrichter und der Außenflüssigkeit nahe am Rande des Becherglases. Das von mir verwendete destillierte Wasser als Außenflüssigkeit zeigte eine gute Leitfähigkeit. Auch bei unserer Versuchsanordnung zeigten die Kollodiumhülsen ein Maximum an PD bei einer Salzkonzentration, die von Hülse zu Hülse variiert. Die wässerige Salzlösung

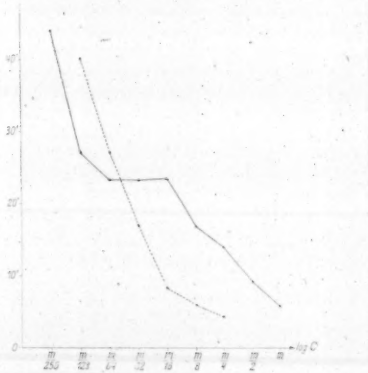


Fig. 4. Zeitkurven der Flüssigkeitsüberführung: ▲ 40 cm; ------ $Na_2SO_4$ gelöst in n/20 $NaOH$.

Fig. 5. Graphische Darstellung der EMK zu Fig. 4. Zeitkurve ▲.

in der Kollodiumhülse ist in bezug auf das Potentialgefälle der negative Pol. In keinem Versuche zeigte sich jener Parallelismus, wie ihn Preuner bei seinen Versuchen mit Kollodiumbeuteln gefunden hatte. Außerdem zeigen unsere Kollodiumhülsen weit höhere Potentialwerte als in der Preunerschen Versuchsanordnung. Selbstverständlich wurde auch bei Messungen von PD jede Erschütterung vermieden. PD wurden 30 Min. nach dem Eintauchen der Hülse in die Außenflüssigkeit gemessen. (Vgl. Fig. 4 und 5.)

Daß die abgeleiteten Potentialdifferenzen in keinem Verhältnis mit den erreichten Steighöhen stehen, geht aus unseren Säure- bzw. Lauge-Versuchen überaus deutlich hervor. Ich löste die betreffenden Salzmengen in n/20 $HCl$ bzw. n/20 $NaOH$. Die Resultate sind aus Fig. 6 ersichtlich.

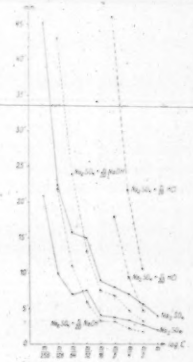


Fig. 6. Zeitkurven der Flüssigkeitsüberführung: △ 20 cm; ▲ 40 cm; $Na_2SO_4$ gelöst in n/20 $NaOH$ ○ 20 cm; ● 40 cm, $Na_2SO_4$ gelöst in n/20 $HCl$ × 20 cm; ⊕ 40 cm.

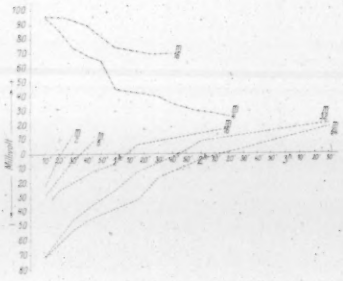


Fig. 7. Einwirkung der Lauge - - - und Säure - . - . - auf die EMK.

Säure hemmt sofort die Geschwindigkeit der Wasserüberführung im Steigrohr. Lauge dagegen beschleunigt diese, aber bloß bis zu einer Konzentration von $m/32$ herab. Zwischen $m/32$ und $m/64$ fand ich bei allen in dieser Richtung gemachten Versuchen eine beträchtliche Verlangsamung der Wasserüberführung im Steigrohr. Messen wir die betreffenden Potentialdifferenzen, so zeigt sich Folgendes: In Lauge ist die Richtung des Potentialgefälles entgegengesetzt jener in wässeriger Salzlösung, und dennoch finden wir, daß

die Geschwindigkeit der Wasserüberführung im Steigrohr bis $m/32$ herab größer ist. In Säure dagegen finden wir eine Verlangsamung bei der gleichen Richtung des Potentialgefälles wie in wässeriger Salzlösung. Wie nun weiter aus der Fig. 7 hervorgeht, ist die Höhe des Potentialwertes nicht konstant, sondern fällt mit zunehmender Zeitdauer. Bei Lauge fand ich je nach der Konzentration früher oder später eine Umkehrung der Richtung des Potentialgefälles.

Es obliegt mir nun noch die angenehme Pflicht, meinem Chef, Herrn Prof. Dr. M. Miculicich für seine überaus große Liberalität und sein Entgegenkommen bei meinen Untersuchungen, ebenso Herrn Prof. Dr. Boris Zarnik als Geschäftsführer des Rockefellerkomitees in Zagreb, auch an dieser Stelle meinen innigsten Dank auszusprechen.

Zagreb, Institut für allgemeine experimentelle Pathologie, pathologische Physiologie und Pharmakologie der Universität.

(Eingegangen 13. Oktober 1926.)

## Über die Anwendung von Spülelektroden zur elektrolytischen Reindarstellung von Wasserstoff.

Von Adolf Müller.

(Unter Mitwirkung von A. Sauerwald.)

In dieser Zeitschrift[1]) beschreibt Niese einen Apparat, der es ermöglichen soll, mittels Elektrolyse größere Mengen von sauerstofffreiem Wasserstoff darzustellen. Der Apparat arbeitet mit Nickelelektroden in 30 proz. Natronlauge derart, daß an einer im Nebenschluß geschalteten Hilfskathode Wasserstoff entwickelt wird, der den an der Anode abgeschiedenen Sauerstoff aus dem Elektrolyten herauswaschen und so seine Diffusion in den Kathodenraum verhindern soll. Dieses Prinzip wurde von Gaede[2]) angegeben. Wir finden, daß der nach Niese gewonnene Wasserstoff keineswegs sauerstoffrei ist.

Wir haben mit Hilfe der von Niese gemachten Angaben und an Hand der dort gegebenen Figur den Apparat möglichst genau nachgebildet[3]) und den Wasserstoff nach Normann[1]) mittels alkalischer Pyrogallollösung auf Sauerstoff geprüft. Die Versuchsanordnung war dabei die folgende. Zunächst wurde dafür gesorgt, daß im Apparat konstante Niveaudifferenz erhalten bleibe, damit nicht etwa durch Entweichen großer Gasblasen von überschüssigem Wasserstoff vom unteren Rande des Kathodenraumes her der Elektrolyt aufgewirbelt werde und dadurch Sauerstoff in den Kathodenraum gelange. Dies erreichten wir in der Weise, daß der aus dem Apparat strömende Wasserstoff erst in ein $T$-Stück gelangte, das durch den einen Schenkel mit zwei hintereinander geschalteten Waschflaschen verbunden war, von denen die eine 50 proz. Kalilauge, die andere eine geeignete Menge Quecksilber enthielt. Der überschüssige Wasserstoff entweicht durch diese Waschflaschen und das Niveau im Elektrolysiergefäß bleibt fast konstant. Der aus dem zweiten Schenkel des $T$-Stückes strömende Wasserstoff wurde über eine 25 cm lange auf dunkle Rotglut erhitzte Spirale aus engmaschigem Kupferdrahtnetz geleitet und mit Chlorcalcium und festem Kali getrocknet. Hierauf gelangte der Wasserstoff in ein mit Pyrogallol beschicktes Kölbchen, das mit einem dreifach durchbohrten Gummistopfen zur Aufnahme der Ein- und Ableitungsröhren und des Tropftrichters mit ausgekochter Kalilauge (spez. Gew. 1,05), verschlossen war. Das Ableitungsrohr war mit einer mit Kalilauge beschickten Waschflasche zwecks Luftabschluß verbunden. Nach 15 stündigem Durchleiten von Wasserstoff (etwa zwei Blasen pro Sekunde) wurde angenommen, daß die Luft genügend verdrängt sei und das Pyrogallol in der Lauge gelöst. Es entstand eine weingelbe Lösung, deren Färbung sich nach weiterem 20 stündigem Durchleiten von Wasserstoff nicht änderte. (Es ist gleichgültig, ob die Pyrogallollösung vom Anfang an schwach gefärbt ist oder nicht; die Anwesenheit von Sauerstoff im Wasserstoff erkennt man daran, daß die Farbe der Lösung sich um so mehr in Rotbraun vertieft, je länger man das Gas durchleitet.) Nun wurden die Flammen unter dem Kupfer gelöscht. Acht Stunden danach zeigte sich eine deutlich rötliche Färbung der Pyrogallollösung, die sich nach weiterem 16 stündigem Durchleiten von Wasserstoff in dunkles Rotbraun vertiefte. Daraus folgt, daß der Wasserstoffstrom Sauerstoff mit sich führt. Während der ganzen Versuchsdauer war die Strömungsgeschwindigkeit des Wasserstoffes annähernd konstant. Der Apparat war mit ca. 7,2 Amp. Gesamtstromstärke belastet, wobei

1) Physik. Zeitschr. **24**, 12, 1923.
2) Ann. d. Phys. **41**, 302, 1913.
3) Das hierzu notwendige Nickel wurde von der Berndorfer Metallwarenfabrik, Arthur Krupp, in dankenswerter Weise zur Verfügung gestellt.

1) Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. **55**, 2194, 1922; vgl. auch Schmalfuß und Werner, ibid. **58**, 71, 1925.

ca. 2,8 Amp. über die Nebenkathode gingen. Die Spannungsverhältnisse waren folgende: Anode—Kathode ca. 4,6 Volt, Anode—Nebenkathode ca. 3,6 Volt, Nebenkathode—Kathode ca. 1 Volt.

Die von Gaede (loc. cit.) angegebene Apparatur scheint deshalb besser zu sein, weil sich die Anode und Nebenkathode in dem einen, die Kathode im anderen Schenkel einer $U$-Röhre befinden. Infolgedessen erscheint die Beförderung des Sauerstoffes in den Kathodenraum gegenüber der Anordnung von Niese bedeutend erschwert. Gaede gibt keine Prüfung des von ihm dargestellten Wasserstoffes auf Sauerstoff an. Die Frage, ob es möglich ist, mit Hilfe von Spülelektroden sauerstoffreien Wasserstoff darzustellen, kann hier nicht entschieden werden. Aus dem Vorstehenden ergibt sich jedoch, daß man Spülelektroden zur Reindarstellung von Wasserstoff nur mit Vorsicht anwenden soll. Für die meisten Zwecke ist es vorteilhafter, den ohne Hilfselektroden abgeschiedenen Wasserstoff über glühendes Kupfer (oder Platinasbest) zu leiten, zumal bei Anwendung von Spülelektroden zur Darstellung größerer Wasserstoffmengen eine unangenehme Knallgasentwicklung unvermeidlich ist.

Wien, I. Chem. Laborat. der Universität.

(Eingegangen 13. Oktober 1926.)

## Der Ferromagnetismus des Nickels und der Quantenzustand seiner Atome.

Von D. Rožansky.

### Einleitung.

1. Auf dem Gebiete der ferromagnetischen Erscheinungen haben die modernen Theorien der atomaren und molekularen Prozesse nur eine geringe Anwendung gefunden. Die Fülle der Tatsachen, welche durch die diesbezügliche Forschungsarbeit gesammelt wurde, trotzte bisher jeder systematischen und quantitativen Bearbeitung und auch die erfolgreichsten Versuche in dieser Richtung — die Weißsche Theorie des molekularen Feldes wird man an erster Stelle als einen solchen bewerten können, — erregen eher Zweifel als Anerkennung. Dieser Tatbestand ist doch nicht dem Mangel an Interesse, der diesem auch praktisch wichtigem Gebiet zuteil wurde, zuzuschreiben. Die anscheinend überaus große Kompliziertheit der Verhältnisse, die bei den ferromagnetischen Körpern auftreten, stand der theoretischen Bearbeitung des Gegenstandes hindernd im Wege.

Ich habe mich nicht mit der allgemeinen Theorie des ferromagnetischen Zustandes zu befassen, sondern verfolge den bescheideneren Zweck, an dem ziemlich einfachen und gut durchforschten Beispiele des metallischen Nickels einige fundamentale ferromagnetische Eigenschaften theoretisch zu klären. Dazu steht uns ein treffliches und erschöpfendes Versuchsmaterial zur Verfügung, das durch die schönen und sehr genauen Messungen von P. Weiß ans Licht gefördert wurde und in einer unlängst erschienenen Arbeit dieses Verfassers zusammengestellt ist[1]). An diesem Material läßt sich jede quantitative Theorie des Ferromagnetismus leicht und genau prüfen.

Ehe wir die Grundlagen einer solchen Theorie aufstellen, soll zur Begrenzung des Erscheinungskomplexes, den sie umfassen wird, betont werden, daß die Messungen von P. Weiß die Hysterese und verwandte Erscheinungen keineswegs berühren. Diese nichtumkehrbaren Erscheinungen, die den ferromagnetischen Körpern in schwachen Feldern eigentümlich sind, hängen in solchem Maße von der zufälligen Molekularstruktur und der Vorgeschichte ab, daß wir sie wohl mit Recht als sekundäre Erscheinungen, vielleicht durch falsche Gleichgewichtszustände und passive Kräfte bedingt, in eine besondere Gruppe einordnen dürfen. In den starken Feldern von mehreren Tausend Gauß verschwinden sie neben den umkehrbaren Vorgängen, welche die Magnetisierung als eine Funktion der Temperatur und des äußeren Feldes eindeutig bestimmen. Diese Zusammenhänge, auf die sich die Messungen von P. Weiß beziehen, sind für eine quantitative Theorie der ferromagnetischen Eigenschaften des Nickels von grundlegender Bedeutung.

Das molekulare Feld, ein Begriff der von Weiß vor etwa zwanzig Jahren eingeführt wurde, werden wir immer als die vorwiegende Ursache der Orientierung der magnetischen Atome betrachten. Es soll, wie in der Weißschen Theorie, einem inneren magnetischen Felde $H_m$ äquivalent und der spezifischen Magnetisierung $\sigma$ proportional sein:

$$H_m = n\sigma. \qquad (1)$$

Der Koeffizient des molekularen Feldes $n$ hat einen sehr großen numerischen Wert, so daß die innere Feldstärke $H_m$ bekanntlich mehrere Millionen Gauß erreichen kann. Eine solche Feldstärke kann aber unmöglich von der magnetischen Polarisation unmittelbar herrühren und entspricht der Größenordnung nach eher den molekularen Kräften elektrischen Ursprungs,

1) Ann. de Phys. **5** (X), 153. 1926.

wie es schon mehrfach hervorgehoben wurde[1]). Da aber keine bestimmten Vorstellungen darüber vorliegen, soll an der Weißschen Hypothese in ihrer ursprünglichen Gestalt festgehalten werden.

Wir wollen aber durch einige weitere Annahmen, die uns unumgänglich erscheinen, diese Theorie in eine Form zu bringen suchen, die nicht nur qualitativ befriedigend ist, sondern alle Einzelheiten des ferromagnetischen Zustandes des Nickels quantitativ zutreffend wiedergibt. Diese Annahmen betreffen die Zahl der Nickelatome, die unter dem Einfluß des Molekularfeldes stehen und dem Nickel seine ferromagnetischen Eigenschaften erteilen. Wir werden sie im folgenden einfach als ferromagnetische Atome bezeichnen und ihre Konzentration aus experimentellen Daten zu bestimmen suchen. Ich will diese Annahme vorläufig rein formal aufstellen und auf die physikalischen Vorstellungen, die damit zusammenhängen, bei der Diskussion der Resultate näher eingehen.

Für die quantitative Theorie des ferromagnetischen Zustandes ist nun aber eine bestimmte Vorstellung von dem Quantenzustande der betreffenden Atome erforderlich. Unmittelbare Bestimmungen beziehen sich auf den Dampfzustand des Nickels und widersprechen sich. Einerseits sind es die Versuche von W. Gerlach und O. Stern[2]), welche die Ablenkung des Dampfstrahls im inhomogenen magnetischen Felde benutzen und den Atomzustand als einen $s$-Term erkennen lassen; andererseits führt das Spektrum des Nickels, das in der Arbeit von K. Bechert und L. Sommer[3]) in den Hauptzügen aufgeklärt zu sein scheint, zu einer sehr abweichenden Vorstellung über den Grundzustand der Nickelatome, denn es sind gerade die Terme mit den hohen Azimutalquantenzahlen, die die niedrigsten Energieniveaus bilden.

Aus den ferromagnetischen Daten läßt sich diese Alternative noch mehr verschärfen. Denn wir werden sehen, daß die Variation der spontanen Magnetisierung in der Nähe des Curiepunktes nur mit den folgenden Zuständen im Einklang ist: erstens, dem $s$-Term und zweitens, dem $d_2$-Term, wo der Index die innere Quantenzahl in Sommerfeldscher Normierung angibt. Die magnetischen Atommomente sind in beiden Fällen nicht sehr verschieden. Es ist nämlich im ersten Falle $\mu = mg = 2$ und im zweiten $mg = 2 \cdot \frac{7}{6}$, also gleich dem zweifachen Bohrschen Magneton bzw. dem $2\frac{1}{3}$-fachen. Die Raumquantelung ist aber ziemlich verschieden, denn im ersten Falle sind nur drei Richtungen der magnetischen Achse zulässig ($\mu \cos(\mu H) = \pm 2, 0$) im zweiten aber fünf ($\mu \cos(\mu H) = \pm\frac{7}{3}, \pm\frac{7}{6}, 0$), Eine Entscheidung zugunsten der einen von beiden Vorstellungen ist wegen der Ungenauigkeit der experimentellen Daten kaum möglich.

Sie führen aber zu verschiedenen Zahlenwerten der charakteristischen Parameter der Zustandsgleichung. Es sind deren zwei: 1. $N_1$ — die Zahl der ferromagnetischen Atome in einem Gramm Nickel, oder $p$ — deren Konzentration, bezogen auf die Zahl $N$ sämtlicher Nickelatome, und 2. $n$ — der Koeffizient des Molekularfeldes. Zu deren Bestimmung aus den ferromagnetischen Daten in der Nähe des Curiepunktes liegen drei unabhängige Gleichungen vor: erstens die Temperatur $\Theta$ des Curiepunktes, deren numerischer Wert der Erfahrung zu entnehmen ist, als Funktion der beiden Parameter und der universellen Konstanten ausgedrückt; dann die Gleichung welche die Temperaturabhängigkeit der spontanen Magnetisierung in dem genannten Temperaturintervall angibt; und endlich ein Ausdruck für den Sprung der spezifischen Wärme, der aus kalorimetrischen Bestimmungen bekannt ist. Eine solche Überbestimmung der Zustandskonstanten macht es eben möglich, zwischen den sich darbietenden Quantenzuständen eine passende Wahl zu treffen.

Zur Berechnung der beiden Parameter genügt also das Erfahrungsmaterial, das sich auf ein ziemlich enges Temperaturintervall in der Nähe des Curiepunktes bezieht. Auch ist dabei die Abhängigkeit der Magnetisierung von der äußeren Feldstärke unbenutzt geblieben. Vergleicht man nun das totale magnetische Moment des Nickels bei sehr niedrigen Temperaturen, wo die Sättigung nahezu erreicht ist, mit derselben Größe in der Nähe des Curiepunktes, so wird die Differenz beider Zahlen sehr auffällig. Dieselbe deutet auf eine Zunahme der Zahl $N_1$ der ferromagnetischen Atome mit der Temperatur hin. Das Resultat ist nicht durch die etwa vorhandene Temperaturabhängigkeit des Koeffizienten $n$ zu deuten, denn im Gebiete der niedrigen Temperaturen ist die Sättigung schon bei mäßigen Feldstärken nahezu erreicht. Die Variation der Zahl $N_1$ mit der Temperatur ist somit sichergestellt. Ob auch der Wert des Koeffizienten des Molekularfeldes $n$ dabei eine Veränderung erleidet, scheint recht schwer zu entscheiden. Allerdings können wir feststellen, daß, wenn auch diese Größe durchwegs als

1) Z. B. P. Weiß, C. R. 178. 739. 1924.
2) W. Gerlach u. O. Stern, Ann. d. Phys. 74. 673. 1924.
3) K. Bechert u. L. Sommer, Ann. d. Phys. 77, 351. 1925.

eine Konstante betrachtet wird, der Verlauf der magnetischen Isothermen ($\sigma, H$-Kurven) bei allen Temperaturen durch die Zustandsgleichung genau wiedergegeben wird. Diese allerdings etwas willkürliche Annahme gestattet nun die Größe $N_1$ als Temperaturfunktion eindeutig zu bestimmen.

Von den niedrigsten Temperaturen bis nahezu an den Curiepunkt wächst die Konzentration $p$ der ferromagnetischen Atome linear mit der Temperatur. In der unmittelbaren Umgebung des Curiepunktes, von etwa 610° bis 680° abs. wird diese Änderung sehr gering und beträgt nicht mehr als 0,03 Proz. auf 1 Grad. Bei noch höheren Temperaturen kann man dagegen eine Abnahme der Konzentration $p$ feststellen und zwar ebenfalls nach einem linearen Gesetz.

Die Resultate, die hier ganz kurz skizziert sind, werden wir weiter unten von physikalischen Gesichtspunkten aus diskutieren. Eine vollständige Erklärung oder Widerlegung derselben wird man wohl nur dann erlangen können, wenn die Kenntnis der Molekularkräfte und der Molekularstruktur so weit vorgeschritten sein wird, daß der Begriff des Molekularfeldes uns nicht mehr wie ein Rätsel erscheint.

## Bestimmung des Quantenzustandes der ferromagnetischen Atome.

2. Wir setzen in bekannter Weise für die Zahl $n_i$ der Nickelatome, die eine bestimmte Orientierung im magnetischen Felde aufweisen, den folgenden Ausdruck:

$$n_i = P e^{\frac{\mu \cos\varphi_i (H + H_m)}{rT}} = P e^{\alpha \cos\varphi_i}, \qquad (2)$$

Dieser Ausdruck enthält den für alle Einstellungen gleichen Gewichtsfaktor $P$ und im Exponenten folgende Größen: das elementare magnetische Moment $\mu$, die totale Feldstärke, die sich durch einfache Addition der äußeren und der molekularen Feldstärke gemäß unserer Annahme zusammensetzt, die Boltzmannsche Konstante $r$, die Temperatur $T$ und dann noch den Richtungsfaktor $\cos\varphi_i$, die alle außer dem letztgenannten in der angegebenen Kombination abkürzend mit $a$ bezeichnet werden. Es berechnet sich dann das spezifische magnetische Moment $\sigma$ wie folgt

$$\sigma = \frac{N_1 \Sigma \mu \cos\varphi_i e^{a\cos\varphi_i}}{\Sigma e^{a\cos\varphi_i}}. \qquad (3)$$

Der Index, über den zu summieren ist, nimmt alle ganzzahligen Werte von $i = -m$ bis $i = +m$ an, Null miteinbegriffen[1], und $N_1$ ist die Zahl der ferromagnetischen Atome in einem Gramm Nickel. Bei höheren Temperaturen vereinfacht sich dieser Ausdruck wegen der Kleinheit des Faktors $a$, da die Zerlegung der Expotentialfunktionen in Potenzreihen auf wenige Terme beschränkt werden kann. Aus (3) folgt demnach

$$\left.\begin{aligned} \sigma &= \frac{\sigma_0 a \left(\overline{\cos^2\varphi} + \frac{a^2}{6}\overline{\cos^4\varphi}\right)}{1 + \frac{a^2}{2}\overline{\cos^2\varphi}} = \\ &= \frac{\sigma_0 a \left(\alpha + \frac{\beta}{6}a^2\right)}{1 + \frac{\alpha}{2}a^2} \end{aligned}\right\}, \qquad (4)$$

wobei $\sigma_0 = N_1 \mu$ den Grenzwert der Magnetisierung bei vollständiger Sättigung darstellt und $\alpha = \overline{\cos^2\varphi}$, bzw. $\beta = \overline{\cos^4\varphi}$ die Mittelwerte der entsprechenden Potenzen des Richtungscosinus bezeichnen. Mit derselben Genauigkeit können wir auch schreiben

$$\sigma = \sigma_0 a \left(\alpha + \frac{\beta - 3\alpha^2}{6}a^2\right) = \sigma_0 a \left(\alpha - \frac{\gamma}{6}a^2\right), \qquad (5)$$

wenn zur Abkürzung der häufig vorkommende Ausdruck $\beta - 3\alpha^2 = \gamma$ gesetzt wird.

Wir werden nun die spontane Magnetisierung $\sigma_s$ berechnen und setzen die äußere Feldstärke gleich Null. Dann wird

$$a = \frac{\mu H_m}{rT} = \frac{\mu n \sigma_s}{rT} = \frac{B\sigma_s}{T}. \qquad (6)$$

Statt des Koeffizienten $n$ können wir den zu ihm proportionalen Parameter $B$ einführen. Setzen wir $a$ in dieser Form in (5) ein, dann erhalten wir nach der Division durch $\sigma_s$ eine Gleichung

$$1 = \frac{\alpha\sigma_0 B}{T} - \frac{\gamma \sigma_0 B^3}{6T^3}\sigma_s^2, \qquad (7)$$

aus der zu ersehen ist, daß $\sigma_s$ nur für $T < \alpha\sigma_0 B$ reelle Werte annimmt. Der Curiepunkt

$$\Theta = \alpha\sigma_0 B \qquad (8)$$

hängt also von dem Grenzwerte der Magnetisierung ab. Da $\sigma_0$, wie wir sehen werden, mit der Temperatur variiert, so ist auch $\Theta$ ein temperaturabhängiger Parameter, den wir abkürzend als den Curiepunkt für die betreffende Temperatur bezeichnen werden. Der eigentliche Curiepunkt soll durch das Symbol $\Theta_0$ ausgezeichnet werden. Unter Benutzung von (8) finden wir aus (7)

$$\sigma_s^2 = \sigma_0^2 \frac{6\alpha^3}{\gamma} \cdot \frac{T^2(\Theta - T)}{\Theta^3}. \qquad (7')$$

[1] Ungerade Multiplizität des Termes wird vorausgesetzt.

Durch experimentelle Bestimmungen der spontanen Magnetisierung[1] sind wir imstande, die Gleichung (7′) zu prüfen und die Größe $\sigma_0$ zu bestimmen. Zu dem Zwecke zeichnen wir eine Kurve, deren Abszissen gleich $\sigma_T^2 = \frac{\Theta^2}{T^2}$ gesetzt werden und als Ordinaten die Temperaturen $T$ eingetragen sind. Sehen wir von der Temperaturabhängigkeit der Größe $\Theta$ ab, die in dem zu betrachtenden Temperaturintervall nur gering ist, dann soll ein linearer Zusammenhang zwischen diesen Größen bestehen, was durch die Fig. 1 auch vollständig bestätigt

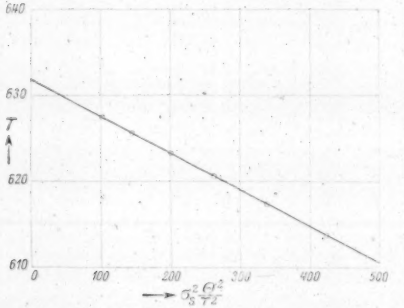



Fig. 1.

wird. Der Schnittpunkt dieser Geraden mit der Temperaturachse läßt den Curiepunkt sehr genau bestimmen

$$\Theta_0 = 631^0{,}8.$$

Aus dem Neigungswinkel derselben Geraden erhalten wir auch eine Gleichung zur Berechnung der Größe $\sigma_0$

$$\sigma_0^2 = 2480 \frac{\gamma}{\alpha^3}. \qquad (9)$$

Später werden wir sehen, daß an dieser Gleichung eine Korrektion anzubringen ist, da $\Theta$ auch von der Temperatur abhängt. Obgleich die Variation von $\Theta$ nur sehr gering ist, übt sie dennoch einen bedeutenden Einfluß wegen der Kleinheit der Differenz $\Theta - T$ in der Nähe des Curiepunktes.

Wir müssen noch eine dritte Gleichung aufstellen, die den Unstetigkeitssprung $AC$ der spezifischen Wärme mit der Gaskonstante $R_1 = N_1 r$ in Verbindung setzt. Derselbe tritt bei der Temperatur $\Theta_0$ wegen des Verschwindens der spontanen Magnetisierung ein und ist im mechanischen Maße gleich

$$AC = \frac{n}{2}\left(\frac{d\sigma_T^2}{dt}\right)_{T=\Theta_0}. \qquad (10)$$

Die Ausrechnung von (10) unter Benutzung von (7′) ergibt

$$AC = -\frac{3\alpha^3}{\gamma}\cdot\frac{n\sigma_0^2}{\Theta} = -\frac{3\alpha^2}{\gamma}R_1, \qquad (11)$$

wegen (8) und weil $B = \frac{n\mu}{r} = \frac{n\sigma_0}{R_1}$ ist.

Diese Größe ist aus kalorimetrischen Messungen oder nach einem Reziprozitätssatz von P. Weiß (magneto-kalorischer Effekt) zu bestimmen und läßt sich, wenn auch nicht besonders genau auf etwa 0,028 Kalorien pro Gramm schätzen. Setzen wir also $N_1 = pN$, $R_1 = pR$ und $\sigma_0 = pNmg\mu_1$, wo $mg\mu_1$ das elementare magnetische Atommoment ist, so erhält man aus den drei Gleichungen (8), (9) und (11) durch Elimination von $p$ und $n$ folgende Beziehung:

$$m = \frac{3R\sqrt{2480}}{AC \cdot g \cdot N\mu_1}\cdot\sqrt{\frac{\alpha}{\gamma}}. \qquad (12)$$

Bei den Termen von ungerader Multiplizität ist die magnetische Zahl $m$ (maximaler Wert) eine ganze Zahl und für jeden Term eindeutig bestimmt. Die rechte Seite von (12) enthält aber außer den experimentellen Größen und universellen Konstanten noch die Größen $\frac{\alpha}{\gamma}$ und $g$, die von einem Term zum anderen variieren. Als Kriterium für die Wahl des Quantenzustandes der ferromagnetischen Atome müssen wir also die Forderung aufstellen, daß der nach (12) berechnete Wert von $m$ einer ganzen Zahl genügend nahekommt und dann noch, daß diese Zahl den Quantenregeln für den entsprechenden Term genügt.

In der folgenden Tabelle I sind die theoretischen sowie nach (12) berechneten $m$-Werte für verschiedene Tripletterme zusammengestellt, daneben in den letzten Zeilen auch die Größen $g$, $\alpha$ und $\gamma$ angeführt.

Tabelle I.

| Terme | $s$ | $p_0$ | $p_1$ | $p_2$ | $d_1$ | $d_2$ | $d_3$ | $f_1$ | $f_2$ | $f_3$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $m_{theor.}$ . . | 1 | — | 1 | 2 | 1 | 2 | 3 | 2 | 3 | 4 |
| $m_{exper.}$ . . | 0,95 | — | 1,26 | 1,54 | 3,79 | 2,01 | 1,92 | 3,52 | 2,35 | 2,12 |
| $g$ . . . . . | 2 | — | $\frac{3}{2}$ | $\frac{3}{2}$ | $\frac{1}{2}$ | $\frac{7}{6}$ | $\frac{4}{3}$ | $\frac{2}{3}$ | $\frac{15}{12}$ | $\frac{5}{4}$ |
| $\alpha$ . . . . . | $\frac{2}{3}$ | — | $\frac{2}{3}$ | $\frac{1}{2}$ | $\frac{2}{3}$ | $\frac{1}{2}$ | $\frac{4}{9}$ | $\frac{1}{2}$ | $\frac{4}{9}$ | $\frac{5}{12}$ |
| $\gamma$ . . . . . | $\frac{2}{3}$ | — | $\frac{2}{3}$ | $\frac{13}{40}$ | $\frac{2}{3}$ | $\frac{13}{40}$ | $\frac{20}{81}$ | $\frac{13}{40}$ | $\frac{20}{81}$ | $\frac{41}{192}$ |

1) Nach den Versuchsergebnissen von P. Weiß, Ann. de Phys. **5** (X), 212, 1926.

Wie wir sehen, gibt es doch zwei verschiedene Terme (unterstrichen), die zur Deutung der ferromagnetischen Erscheinungen herangezogen werden können. Der eine — $s$-Term — ist mit den Gerlachschen Versuchsergebnissen im Einklang, dagegen scheinen die spektralen Daten für die Annahme des $d_2$-Termes zwingend zu sein. Wir werden im folgenden mit dem $d_2$-Zustande operieren, doch können wir im Auge behalten, daß auch die andere Wahl in befriedigender Weise die ferromagnetische Zustandsgleichung nur mit anderen numerischen Koeffizienten liefern kann.

## Die Isothermen des Nickels in der Umgebung des Curiepunktes.

3. Wie in der Einleitung erwähnt wurde, ist die Konzentration der ferromagnetischen Nickelatome oder das totale magnetische Moment $\sigma_0$ keineswegs als eine feste Zahl zu betrachten. In der Nähe des Curiepunktes ist die Variation dieser Größen und somit des Parameters $\Theta$ zwar sehr gering, aber wegen der Kleinheit der Differenz $\Theta - T$ muß diese Variation in Betracht gezogen werden. Wir wollen daher $\Theta$ als eine lineare Funktion der Temperatur ausdrücken und zwar in der Form

$$\Theta = \Theta_0 - \delta(\Theta_0 - T), \tag{13}$$

wo $\delta$ eine noch zu bestimmende Konstante und $\Theta_0$ der eigentliche Curiepunkt ist. Da

$$\Theta - T = (\Theta_0 - T)(1 - \delta) \tag{14}$$

in unsere frühere Gleichung (7′) einging und bei der Ableitung von (9) und (11) durch $\Theta_0 - T$ ersetzt wurde, so müssen wir an unseren Resultaten eine Korrektur anbringen und erhalten dann statt (9)

$$\sigma_0^2 = \frac{2480}{1-\delta}\cdot\frac{\gamma}{a^3}. \tag{15}$$

Zur Bewertung dieser Korrektion brauchen wir eine unabhängige Relation, die durch den absoluten Wert der Magnetisierung in einem äußeren Felde $H$ gegeben ist. Zu diesem Zweck betrachten wir einen Punkt der Isotherme, die dem Curiepunkt sehr nahe liegt und einer Temperatur von $631^0{,}2$ entspricht. Dabei können wir sicher die Näherungsgleichung (5) benutzen, welche für gegebene Werte von $T$ und $H$ die zugehörige Magnetisierung liefert.

Es sei dazu $\sigma$ als Funktion von $a$ dargestellt

$$\sigma = \frac{aT - AH}{B}, \tag{16}$$

wo $A = \frac{\sigma_0}{R_1}$ ist, worauf nach leichter Umrechnung aus (5) die folgende Zustandsgleichung entsteht:

$$a^3 - \frac{\Theta - T}{\Theta_0}\cdot\frac{\sigma\alpha}{\gamma}a - \frac{AH}{\Theta_0}\cdot\frac{\sigma\alpha}{\gamma} = 0, \tag{17}$$

oder auch wegen (14)

$$a^3 - \frac{\Theta_0 - T}{\Theta_0}(1-\delta)\cdot\frac{\sigma\alpha}{\gamma}a - \frac{AH}{\Theta_0}\cdot\frac{\sigma\alpha}{\gamma} = 0. \tag{17′}$$

Zur numerischen Verwertung dieser Gleichung müssen deren Koeffizienten zahlenmäßig angegeben werden. Außer den empirisch bestimmbaren Größen $\Theta_0$, $T$ und $H$ finden sich hier auch solche, die durch die Wahl des Quantenzustandes schon eindeutig bestimmt sind, nämlich:

$$\alpha = \frac{1}{2}, \quad \gamma = \frac{13}{40}$$

und

$$A = \frac{mgu_1}{r} = 0{,}0001605,$$

Setzt man noch $T = 631^0{,}2$, $H = 17140$ und $\sigma = 15{,}5$[1]), dann wird folgende Gleichung erhalten:

$$a^3 - 0{,}00877(1-\delta)a - 0{,}0402 = 0. \tag{17″}$$

Die Cardanische Formel, die zur Berechnung der reellen Wurzel dieser Gleichung benutzt wird, läßt sich in diesem Falle sehr vereinfachen. Ist nämlich die Gleichung von der Art

$$x^3 - px - q = 0,$$

so wird

$$x = \sqrt[3]{q}\left(\sqrt[3]{\frac{1}{2} + \sqrt{\frac{1}{4} - \varepsilon}} + \sqrt[3]{\frac{1}{2} - \sqrt{\frac{1}{4} - \varepsilon}}\right)$$

wo

$$\varepsilon = \frac{p^3}{27q^2}$$

ist.

Im Falle der Gleichung (17″) ist

$$\varepsilon = 1{,}54\cdot 10^{-5}(1-\delta)^3,$$

also sehr klein gegen eins, und wir können daher folgende Näherung benutzen

$$x = \sqrt[3]{q}\,(1 + \sqrt[3]{\varepsilon}).$$

Die einzige passende Lösung der Gleichung (17″) ist also

$$a = 0{,}343(1 + 0{,}0249(1-\delta)). \tag{18}$$

Andererseits ist

$$a = \frac{AH + B\sigma}{T}, \tag{19}$$

1) P. Weiß, loc. cit. p. 185.

wo $B$ aus (8) und (15) zu bestimmen ist

$$B = \Theta_0 \sqrt{\frac{(1-\delta)a}{2480\gamma}} = 15{,}79\sqrt{(1-\delta)}. \quad (20)$$

Setzt man diesen Ausdruck in (19) ein, dann ist

$$a = 0{,}00436 + 0{,}386\sqrt{1-\delta}. \quad (21)$$

Aus (18) und (21) können wir $\delta = 0{,}19$ berechnen und finden nun gemäß (20) und (15)

$$B = 14{,}16 \quad \text{und} \quad \sigma_0 = 89{,}25.$$

Durch diese Festsetzung der Koeffizienten haben wir einen Punkt der Isotherme mit der theoretischen Zustandskurve zum Zusammenfallen gebracht. Durch Einsetzen der verschiedenen Werte von $H$ und $T$ können aber alle Isothermen in der Nähe des Curiepunktes berechnet werden. Die so berechneten Magnetisierungszahlen findet man in der Tabelle II neben den von P. Weiß beobachteten zusammengestellt.

Tabelle II. $T = 631^0{,}2$.

| $H$ | 17140 | 13645 | 9570 | 5610 | 2980 |
|---|---|---|---|---|---|
| $\sigma_{ber.}$ . . . | 15,5 | 14,3 | 12,8 | 10,9 | 9,05 |
| $\sigma_{beob.}$ . . | 15,5 | 14,4 | 12,8 | 10,3 | 7,6 |

Die berechneten Werte stimmen mit der Beobachtung bei den großen Feldstärken sehr gut überein, in schwachen Feldern dagegen fallen sie zu hoch aus. Diese Diskrepanz kann dadurch erklärt werden, daß wie von P. Weiß festgestellt wurde, die beobachteten Werte in schwächeren Feldern keineswegs die wahre Magnetisierung ergeben. Diese scheinbare Magnetisierung ist aber immer kleiner als die wahre.

In der Fig. 2 sind drei nahegelegene Isothermen eingezeichnet, für Temperaturen $625^0$, $631^0$ und $634^0$, von denen die erste unterhalb, die letzte dagegen oberhalb des Curiepunktes liegt. Die Kreise markieren überall die empirisch bestimmten Magnetisierungswerte. Für höhere und niedrigere Temperaturen, wo die Kurven in gerade Linien ausarten, ist die Übereinstimmung mit der Beobachtung auch gewahrt.

## Die Zahl der ferromagnetischen Atome.

4. In der Nähe des Curiepunktes wurde der Grenzwert der spezifischen Magnetisierung

$$\sigma_0 = 89{,}25$$

bestimmt. Würden aber alle Nickelatome unter der Wirkung des Molekularfeldes stehen, dann hätten wir einen viel größeren Wert gefunden.

$$\Sigma = N m g \mu_1$$

ergibt für ein Gramm Nickel (für ein Grammatom ist $N_A \mu_1 = 5592$) den Wert $\Sigma = 222{,}3$, was eine Konzentration der ferromagnetischen Atome

$$p = \frac{\sigma_0}{\Sigma} = 0{,}401$$

ergibt. Es sind also nur etwa 40 Proz. aller Nickelatome ferromagnetisch.

Das Resultat scheint auf den ersten Blick etwas befremdend zu sein und man wäre geneigt, an den grundlegenden Annahmen und an der angewandten Berechnungsart zu zweifeln. Doch liegen keine zwingenden Gründe vor, es für

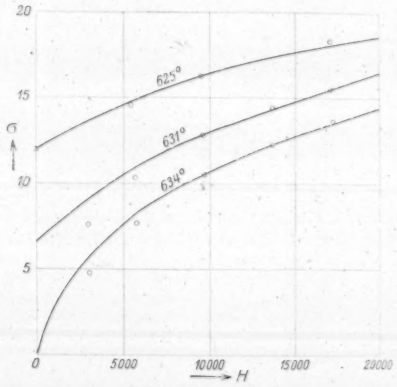


Fig. 2.

unmöglich zu erklären. Auch wurde von Kamerlingh-Onnes und Weiß bei tiefen Temperaturen, wo die Sättigung nahezu erreicht ist, für das magnetische Moment des Nickels unmittelbar ein Betrag gefunden, der bei weitem kleiner (etwa $\frac{3}{5}$) als das Bohrsche Magneton ist. Von dem hier eingenommenen Standpunkt ist bei dieser tiefen Temperatur die Konzentration $p$ gleich

$$p = \frac{3}{5} \cdot \frac{1}{mg} = 0.25.$$

In der Nähe des absoluten Nullpunktes ist nur ein Viertel aller Nickelatome ferromagnetisch.

Die Bestimmung der Konzentration für mittelgroße Temperaturen läßt sich mit Hilfe der Zustandsgleichung (3) ausführen. Setzt man in dieselbe die zugehörigen Cosinuswerte, dann hat man

$$\sigma = \sigma_0 f(a), \quad (22)$$

wo

$$f(a) = \frac{e^{a} + \frac{1}{2}e^{\frac{a}{2}} - \frac{1}{2}e^{-\frac{a}{2}} - e^{-a}}{e^{a} + e^{\frac{a}{2}} + 1 + e^{-\frac{a}{2}} + e^{-a}} \qquad (23)$$

Da die Funktion $f(a)$ von $\sigma_0$ unabhängig ist und für jede Temperatur und Feldstärke leicht auszuwerten ist, so findet man $\sigma_0$ aus (22). Die so berechneten Werte von $\sigma_0$ von Zimmertemperatur bis nahe an den Curiepunkt sind in der Tabelle III enthalten.

Tabelle III.

| $T$ | 281,5 | 377 | 465,2 | 574,1 | 614,3 |
|---|---|---|---|---|---|
| $\sigma_0$ . . . . | 65,7 | 72,1 | 79 | 86,5 | 89 |
| $f(a)$ . . . . | 0,83 | 0,71 | 0,58 | 0,37 | 0,22 |
| $\sigma_a$ . . . . | 54,5 | 51,4 | 45,9 | 32,3 | 19,8 |

In der letzten Zeile sind die entsprechenden Werte der spontanen Magnetisierung angeführt; die in der vorletzten Zeile enthaltenen $f(a)$ Werte sind für $H = 0$ berechnet.

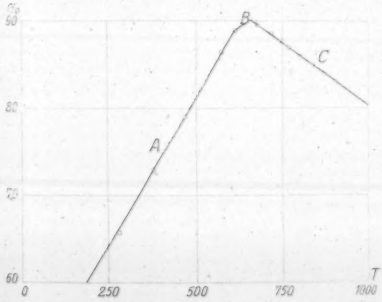



Fig. 3.

Der Temperaturgang von $\sigma_0$ ist in der Fig. 3 durch eine Gerade ($A$) dargestellt. Deren Schnittpunkt mit der Ordinatenachse ergibt für die Grenzmagnetisierung bei dem absoluten Nullpunkte den Wert $\sigma_0 = 56$, was nun wiederum

$$p = \frac{\sigma_0}{\Sigma} = 0{,}25$$

ergibt. Wir können dieses Resultat auch mittels einer linearen Formel darstellen

$$\sigma_0 = 56(1 + 0{,}00127\,T). \qquad (24)$$

Anderseits hatten wir ein lineares Gesetz in der Nähe des Curiepunktes angenommen (da $\sigma_0$ zu $\Theta$ proportional ist),

$$\sigma_0 = [\sigma_0]\left(1 - \delta + \frac{\delta}{\Theta_0}T\right),$$

wo $[\sigma_0] = 89{,}25$ dem Curiepunkte entspricht. Die Auswertung der Koeffizienten ergibt

$$\sigma_0 = 72{,}2(1 + 0{,}000\,37\,T). \qquad (25)$$

Der Temperaturkoeffizient ist hier etwa 3, 4-mal kleiner, als bei den niedrigen Temperaturen, was auch aus der Fig. 3 (Gerade $B$) ersichtlich ist.

Es bleibt das Gebiet der höheren Temperaturen zu erledigen. Die angenäherte Form der Isothermengleichung fällt jetzt besonders einfach aus, da wegen der Kleinheit von $a$ das quadratische Glied in (5) zu vernachlässigen ist.

$$\sigma = \sigma_0 a a = \sigma_0 a\left(\frac{AH + B\sigma}{T}\right). \qquad (26)$$

Die Auflösung nach $\sigma$ ergibt

$$\sigma = \frac{\sigma_0 a A H}{T - \Theta} = \frac{CH}{T - \Theta}, \qquad (27)$$

wo $\Theta = \sigma_0 a B$ ein temperaturabhängiger Parameter der Kurve und $C = \sigma_0 a A$ ein der Curieschen Konstante analoge Größe ist, die aber auch mit der Temperatur variiert. Wegen $B = An$ ist auch $\Theta = Cn$, wo der Koeffizient des Molekularfeldes $n$ als eine Konstante zu betrachten ist.

Die spezifische Suszeptibilität $\chi = \frac{\sigma}{H}$ ist nach (27) für jede Temperatur konstant, aber deren Temperaturabhängigkeit ist durch die Gleichung (27) nur dann richtig wiedergegeben, wenn die entsprechende Änderung von $\sigma_0$ mit berücksichtigt wird. Aus (26) erhalten wir

$$\sigma_0 = \frac{\sigma T}{a(AH + B\sigma)} = \frac{T}{aB}\left(\frac{n\sigma}{H + n\sigma}\right), \qquad (28)$$

wo nach dem früheren $a = \frac{1}{2}$, $B = 14{,}16$ und $n = \frac{B}{A} = \frac{14{,}16}{0{,}0001605} = 88300$ ist. Mittels dieser Formel sind die in der Tabelle IV angeführten $\sigma_0$-Werte berechnet, wobei die in den ersten Zeilen enthaltenen Zahlen aus der Weißschen Arbeit stammen[1]).

Tabelle IV.

| $T$ | 678,8 | 718,1 | 744,3 | 770,1 | 804 | 838,0 | 870,9 | 903,5 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $\sigma$ . . . | 2,776 | 1,371 | 1,008 | 0,795 | 0,617 | 0,509 | 0,432 | 0,376 |
| $H$ . . . | 17605 | 17720 | 17735 | 17745 | 17750 | 17755 | 17760 | 17760 |
| $\sigma_0$ . . | 89,0 | 88,7 | 87,8 | 87,2 | 86,0 | 84,9 | 84,0 | 83,0 |

Wir sehen, daß die Größe $\sigma_0$ mit wachsender Temperatur sehr annähernd linear abnimmt (Kurve $C$ der Fig. 3). Der Temperaturkoeffizient

1) P. Weiß, loc. cit. p. 186—187.

ist aber jetzt von den früheren Fällen auch dem Vorzeichen nach verschieden. Den Temperaturgang von $\sigma_0$ können wir durch die folgende lineare Gleichung ausdrücken

$$\sigma_0 = 110{,}8(1 - 0{,}000278\,T). \qquad (29)$$

Es mag vielleicht von Bedeutung sein, daß diese Abhängigkeit durch die Extrapolation beim absoluten Nullpunkte eine Grenzmagnetisierung ergibt, die fast genau der Hälfte aller Nickelatome entspricht.

## Die magnetische Isotherme bei niedrigen Temperaturen.

5. In der Nähe des Curiepunktes, wo die Magnetisierungskurven eine recht komplizierte Form haben, hat sich unsere Zustandsgleichung für die Berechnung der wahren Magnetisierung vorzüglich bewährt. Bei niedrigen Temperaturen werden diese Kurven sehr annähernd durch gerade Linien dargestellt, die eine schwache Neigung gegen die Abszissenachse ($H$-Achse) haben und die $\sigma$-Achse in einem Punkte schneiden, der die wahre Magnetisierung im Felde $H = 0$ ergibt. Für die experimentell zu erreichenden Feldstärken ist die Neigung der Isothermen als konstant anzusehen und bestimmt sich aus der Zustandsgleichung (22) durch partielle Differentiation

$$\frac{\partial \sigma}{\partial H} = \sigma_0 \frac{df}{da} \cdot \frac{\partial a}{\partial H} = \sigma_0 \frac{df}{da}\left(\frac{A}{T} + \frac{B}{T}\frac{\partial \sigma}{\partial H}\right), \qquad (30)$$

worauf nach Ausrechnung

$$\frac{\partial \sigma}{\partial H} = \frac{A\sigma_0 \dfrac{df}{da}}{T - B\sigma_0 \dfrac{df}{da}} \qquad (31)$$

folgt.

In der Tabelle V sind die nach dieser Formel berechneten, sowie den Magnetisierungskurven entnommenen Werte nur für zwei Temperaturen zusammengestellt. Sie sind auch bei diesen Temperaturen zu klein, um große Genauigkeit zu beanspruchen.

Tabelle V.

| $T$ | $\sigma_0$ | $\left(\frac{df}{da}\right)$ | $\left(\frac{\partial \sigma}{\partial H}\right)_{\text{ber.}}$ | $\left(\frac{\partial \sigma}{\partial H}\right)_{\text{exp.}}$ |
|---|---|---|---|---|
| 374 | 86,5 | 0,407 | $0{,}74 \cdot 10^{-4}$ | $0{,}63 \cdot 10^{-4}$ |
| 468,2 | 79 | 0,286 | $0{,}29 \cdot 10^{-4}$ | $0{,}28 \cdot 10^{-4}$ |

Die Übereinstimmung der theoretischen Zustandskurven mit den beobachteten ist also recht gut.

## Diskussion der Resultate.

6. Das Nickelspektrum, wie es von Bechert und Sommer[1]) interpretiert wurde, läßt als die niedrigsten Energiestufen die $f$- und $d$-Terme erkennen, dagegen findet man nirgends einen $s$-Term. Auch die Absorptionslinien ergeben als Grundterme nur solche mit höheren Azimutalquanten. Das Niveau des $d_2$-Terms liegt unweit von demjenigen des $f_4$-Terms, der energetisch als der niedrigste erscheint. Unsere Annahme über den Quantenzustand der Nickelatome im festen Zustande widerspricht daher keineswegs den spektroskopischen Daten.

Unsere Tabelle I zeigt uns aber, daß auch der $s$-Term etwa ebensogut die ferromagnetischen Erscheinungen zu deuten imstande ist. Dafür sprechen noch die Ergebnisse der magneto-mechanischen Versuche, die nur auf Grund dieser Annahme eine ungezwungene Erklärung erhalten. Man könnte auch meinen, daß die Atomzustände in Dämpfen und in festen Atomgittern nicht notwendig dieselben sind. Es scheint aber, daß an der ersten Annahme doch festzuhalten ist. Denn mit Rücksicht auf die Variation der Größe $\sigma_0$ ist an den Zahlen der Tabelle V noch eine Korrektion anzubringen. Eine leichte Rechnung zeigt nämlich, daß in der Formel (12) der Zähler noch durch einen Faktor $\sqrt{1-\delta}$ zu ergänzen ist, wodurch alle Zahlen der Tabelle um etwa 10 Proz. kleiner werden. Dadurch würde auch die Ganzzahligkeit des $m$-Wertes bei dem $d_2$-Term leiden, doch ist dabei zu bedenken, daß der Unstetigkeitssprung der spezifischen Wärme nicht sehr genau bekannt ist, und die benutzte Korrektion nur näherungsweise ermittelt werden kann. Allerdings liefert das in der Formel enthaltene Kriterium für den $d_2$-Term das günstigste Resultat.

Ferromagnetische Atome nannten wir solche, die unter der Wirkung des Molekularfeldes stehen und nach dem Obigen soll ihre Konzentration 25 bis 40 Proz. aller Nickelatome betragen. Man könnte das auf zweierlei Weise auffassen. Entweder gibt es zwei Arten der Nickelatome, von denen die eine mit den Atomen des Nickeldampfes identisch ist und ebenso wie diese ein magnetisches Moment besitzt, die andere dagegen das eigentliche Metallgitter bildet und die Leitung des elektrischen Stroms vermittelt. Diese letzte soll infolge der gegenseitigen Koppelung ihrer Elektronenbahnen kein magnetisches Moment liefern. Die Abnahme der Zahl der magnetischen Atome durch Temperaturerniedrigung wäre mit einer Zunahme

1) K. Bechert u. L. A. Sommer, loc. cit.

der metallischen Atome verbunden, wodurch der anomale Abfall des elektrischen Widerstandes unterhalb der Temperatur des magnetischen Umwandlungspunktes erklärt wird.

Oder es sind alle Atome gleichartig, aber ein Teil von ihnen ist in bestimmten Atomverbänden angeordnet, wodurch das Molekularfeld entsteht. Die Anzahl solcher Atomgruppen würde die Konzentration der ferromagnetischen Atome bestimmen. Diese Auffassung ist aber mit dem Ansatz (1) über die Molekularfeldstärke nicht in Einklang zu bringen.

Die Temperaturabhängigkeit der Konzentration $p$ haben wir für Temperaturen unterhalb des magnetischen Umwandlungspunktes aus der Größe der spontanen Magnetisierung, für höhere Temperaturen aber aus der Suszeptibilität des Nickels berechnet. Bei der mangelhaften Kenntnis der molekularen Kräfte in ferromagnetischen Körpern ist es schwer, eine befriedigende Erklärung dafür anzugeben. Daß die Molekularstruktur sich mit der Temperatur ändert, scheint durchaus naturgemäß zu sein und das lineare Gesetz, das diese Variation bestimmt, wird man als plausibel annehmen können. Große Schwierigkeiten entstehen aber bei der Deutung der Verschiedenheit dieses Gesetzes bei den höheren und niederen Temperaturen. Die Temperaturen, bei denen sich das Verhalten des Nickels ändert, sind auch ziemlich scharf definiert und sind nicht an das Verschwinden der spontanen Magnetisierung gebunden. Sie rühren wohl von feineren Strukturänderungen, von denen unsere Theorie keine Rechenschaft gibt.

### Zusammenfassung der Ergebnisse.

Es wird versucht, aus dem ferromagnetischen Verhalten des Nickels in der Nähe des Curiepunktes eine Bestimmung des Quantenzustandes der Nickelatome zu gewinnen. Es bieten sich dabei zwei Atomzustände dar — dem $s$- und dem $d_2$-Term entsprechend.

Es wird dabei die Einführung einer neuen Hypothese, welche die Zahl der ferromagnetischen Atome bestimmt, als notwendig erkannt.

Diese Zahl ändert sich von 25 Proz. aller Nickelatome bei den tiefsten Temperaturen bis 40 Proz. in der Nähe des Curiepunktes. Bei höheren Temperaturen tritt dagegen eine Abnahme der Konzentration der ferromagnetischen Atome ein.

Diese Temperaturvariation wird durch lineare Gesetze dargestellt, die bei bestimmten Temperaturen (etwa 610° bzw. 680° abs.) ineinander übergehen.

Die Temperatur des Curiepunktes liegt bei 631°,8 abs.

Auf Grund dieser Vorstellungen konnte das magnetische Verhalten des Nickels in allen Einzelheiten gedeutet werden.

Leningrad, Physikalisch-technisches Institut.

(Eingegangen 14. September 1926.)

# VORTRÄGE UND DISKUSSIONEN VON DER 89. VERSAMMLUNG DEUTSCHER NATURFORSCHER UND ÄRZTE IN DÜSSELDORF.

**G. Hettner (Charlottenburg), Stoßverbreiterung von Spektrallinien und Schärfe der Quantenzustände.**

Die Schärfe eines Quantenzustandes hängt aufs engste zusammen mit seiner Lebensdauer. Der Zusammenhang ist dadurch gegeben, daß die natürliche Breite einer Spektrallinie, die von einer großen Anzahl von Atomen bei einem Übergang zwischen dem Grundzustand und einem angeregten Zustand emittiert oder absorbiert wird, dieselbe ist wie bei einem klassischen Oszillator, dessen Abklingungszeit gleich der Lebensdauer des angeregten Zustandes ist. Das ist durch Versuche bestätigt. Dagegen ist es fraglich, ob dieser korrespondenzmäßige Zusammenhang zwischen der wirklichen und der klassischen Linienbreite auch dann besteht, wenn die Lebensdauer eines Quantenzustandes gewissermaßen künstlich begrenzt wird durch Stöße anderer Atome oder Moleküle. Es kommt das auf die Frage hinaus, ob ein quantentheoretisches Analogon zur Lorentzschen Stoßdämpfung existiert. Diese Frage ist deshalb nicht ohne weiteres zu beantworten, weil man bei Vermehrung der Stoßzahl in einem Gas durch Vermehrung der Dichte im allgemeinen auch die durchschnittliche elektrische Feldstärke im Gas erhöht und dann die Möglichkeit einer Verbreiterung durch Starkeffekt vorliegt. Für die Quecksilber-Resonanzlinie ist kürzlich von Orthmann durch einen besonderen Kunstgriff gezeigt worden, daß hier bei Zusatz von Fremd-

gasen tatsächlich Stoßverbreiterung eintritt. Ich möchte nun im folgenden auf eine andere Klasse von Spektrallinien eingehen, für die mir schon durch die vorliegenden Beobachtungen bewiesen zu sein scheint, daß ihre Breite und ihre Verbreiterung bei Dichteerhöhung im wesentlichen durch Stoßdämpfung bedingt ist. Es sind das die Linien des Rotations- und Rotationsschwingungsspektrums der Gase im Ultrarot. Zunächst sieht man leicht, daß die Stoßverbreiterung, wenn überhaupt, sich besonders im Ultrarot bemerkbar machen muß. Denn durch eine bestimmte Stoßzahl ist ein bestimmtes $\Delta\nu$ gegeben, d. h. eine bestimmte in Schwingungszahlen gemessene absolute Breite. Die durch Stöße bedingte relative Breite $\frac{\Delta\nu}{\nu}\left(=\frac{\Delta\lambda}{\lambda}\right)$ wird also im Ultrarot besonders groß sein und daher am ehesten eine wesentliche Rolle spielen.

Die Messungen, aus denen man auf die Linienbreite schließen kann, beziehen sich nun auf die Abhängigkeit der Absorption von der Dichte des absorbierenden Gases und von der Dichte und Natur von Zusatzgasen. Es ist seit langem bekannt, daß für die Absorption der Gase im Ultrarot das Beersche Gesetz nicht gilt, das aussagt, daß die Absorption nur vom Produkt aus Schichtdicke und Partialdruck, d. h. also nur von der Zahl der absorbierenden Moleküle abhängt. Es zeigt sich vielmehr, daß das Absorptionsvermögen einer bestimmten Gasmenge wächst, wenn man den Druck erhöht, sei es dadurch, daß man die Schichtdicke verkürzt, sei es durch Zusatz von nicht absorbierenden Gasen. Das Absorptionsvermögen nähert sich asymptotisch einem Grenzwert, der bei einem Druck von einigen Millimetern bis einigen Atmosphären — je nach der Natur der Gase — nahezu erreicht wird. Es ist nicht anzunehmen, daß es sich hier um eine Vermehrung der Übergangswahrscheinlichkeit der Moleküle handelt. Denn in andern Fällen hat sich stets gezeigt, daß die Übergangswahrscheinlichkeit, die durch das von der Absorptionskurve umschlossene Flächenstück gemessen wird, mit wachsendem Druck konstant bleibt oder sogar ein wenig abnimmt. Es war vielmehr zu vermuten, daß das beobachtete Verhalten der Gase auf einer Verbreiterung der Linien unter Abnahme ihrer Höhe beruht. Bei den genannten Beobachtungen war nämlich die Dispersion so gering, daß stets mehrere Linien gleichzeitig zur Absorption beitrugen. Es ist leicht zu sehen und oft bemerkt worden, daß in einem solchen Falle, wo innerhalb des benutzten Spektralintervalles der Absorptionskoeffizient stark variiert, das gewöhnliche Absorptionsgesetz nicht gültig sein kann, was übrigens auch die Beobachtungen direkt gezeigt haben. Das Absorptionsvermögen wird vielmehr mit wachsender Schichtdicke langsamer zunehmen als dem Absorptionsgesetz unter Benutzung eines mittleren Absorptionskoeffizienten entspricht. Die von der Strahlung zuerst getroffenen Schichten des Gases nehmen nämlich diejenigen Teile der Strahlung, für die die Absorption am stärksten ist, heraus, und von der so gesiebten Strahlung wird von den hinteren Schichten des Gases verhältnismäßig wenig absorbiert. Diese Abweichung vom Absorptionsgesetz ist um so größer, je höher und schmaler die Linien sind. Wenn die Linien also durch Druck niedriger und breiter werden, so muß das Absorptionsvermögen sich mehr dem vom Absorptionsgesetz geforderten Werte nähern, d. h. die Absorption muß zunehmen, und zwar so lange, bis die Linien ineinander fließen. Dann ist die Absorption nahezu kontinuierlich und es gilt das Absorptionsgesetz. Der Druck, bei dem die maximale Absorption erreicht wird, muß also derjenige sein, bei dem die Linienbreite etwa gleich dem Linienabstand wird. Es zeigt sich nun in der Tat, daß dieser Druck bei den untersuchten Gasen um so größer ist, je kleiner das Trägheitsmoment der Moleküle, je größer also der Abstand der Rotations- und Rotationsschwingungslinien ist. Außerdem hat, um diese Deutung zu prüfen, G. Becker die Breite der Rotationsschwingungslinien von $ECl$ in ihrer Abhängigkeit vom Druck direkt gemessen und eine Zunahme bei Druckerhöhung gefunden. Der absolute Wert der Linienbreite läßt sich auf Grund dieser Messungen nur ungefähr angeben, weil es nicht möglich ist, die Breite des Spektrometerspaltes klein gegen die Linienbreite zu machen, und die Linienform läßt sich aus den Messungen überhaupt nicht entnehmen.

Der eben angedeutete Zusammenhang zwischen Linienbreite und Absorptionsvermögen läßt sich nun leicht exakt fassen, wenn man eine bestimmte Linienform zugrunde legt. Ich habe bei meinen Rechnungen diejenige Linienform benutzt, die sich aus der klassischen Theorie der Lorentzschen Stoßdämpfung ergibt, doch erhält man für andere Linienformen, etwa für eine Fehlerfunktion, keine wesentlich anderen Ergebnisse. Es läßt sich also dann aus dem beobachteten Zusammenhang zwischen Druck und Absorptionsvermögen der Zusammenhang zwischen Druck und Linienbreite berechnen. Dabei erhält man in allen Fällen, in denen die vorliegenden Beobachtungen für eine solche Berechnung ausreichen, bisweilen mit überraschender Genauigkeit, eine einfache Proportionalität zwischen Druck und Linienbreite oder zwischen Stoßzahl und Linienbreite.

Daß es sich hierbei nun nicht um einen Starkeffekt handelt, ergibt sich aus folgenden Überlegungen: Die Linienbreite und -verbreiterung ist im wesentlichen dieselbe für Linien, die verschiedenen Sprüngen der Rotationsquantenzahl entsprechen. Das zeigen sowohl die Messungen über die Abhängigkeit des Absorptionsvermögens vom Druck, wie die direkten Beobachtungen an den Linien selbst. Es ist nun aber leicht zu sehen, daß ein Starkeffekt für Quantenzustände hoher Rotationsenergie viel geringer sein müßte als für Zustände kleiner Rotationsenergie, er ergibt sich nämlich der 3. Potenz der Rotationsquantenzahl umgekehrt proportional. Ferner, und das scheint mir vor allem entscheidend zu sein, ergibt sich der absolute Betrag eines Starkeffektes in den Fällen, in denen man ihn abschätzen kann, als viel zu gering, um die beobachtete Linienbreite zu erklären. Man erhält z. B. für die der Mitte benachbarten Linien der *HCl*-Rotationsschwingungsbande, die dem niedrigsten Sprung der Rotationsquantenzahl entsprechen, einen etwa 30 mal zu kleinen Wert, und für die andern Linien wird die Diskrepanz entsprechend größer. Hierbei ist das Feld als statisch angenommen, also ist der berechnete Wert wahrscheinlich noch zu groß. Man kann nun noch an eine Art des Starkeffektes denken, die mehrfach diskutiert worden ist, die Quantenresonanz, die dann eintreten kann, wenn die Störungen durch die Nachbarmoleküle dieselben Frequenzen haben wie die Bewegung des gestörten Moleküls. Frl. Mensing hat kürzlich die Theorie der Quantenresonanz entwickelt und ihr Ergebnis auch auf die Linien der Rotationsschwingungsbande von *HCl* angewandt, aber gefunden, daß dieser Effekt viel zu klein ist, um die experimentell gefundene Linienbreite zu erklären. Für die Verbreiterung durch Fremdgase scheidet dieser Effekt natürlich überhaupt aus.

Es kann also die Breite der Rotations- und Rotationsschwingungslinien nur durch Stoßdämpfung erklärt werden.

Was nun die absolute Linienbreite betrifft, so ergibt sich die zu ihrer Erklärung notwendige Stoßzahl nach der klassischen Theorie größer als die gaskinetische Stoßzahl, ebenso wie in anderen Fällen, in denen Stoßverbreiterung vermutet wurde. Der wirksame Durchmesser der Moleküle muß etwa 4—8 mal größer angesetzt werden als der gaskinetische Durchmesser. In anderen Fällen wurde dies durch den größeren Durchmesser einer angeregten Elektronenbahn erklärt. Diese Deutung ist hier nicht zulässig, weil man dem schwingenden und rotierenden Molekül keinen wesentlich größeren Durchmesser zuschreiben kann, als dem ruhenden. Eine Überschlagsrechnung zeigt aber, daß ein Einfluß auf die Rotation eines Moleküls durch das Feld eines andern schon in einer Entfernung stattfindet, die ein Mehrfaches des gaskinetischen Durchmessers beträgt, so daß also optisch wirksame Annäherungen zweier Moleküle viel häufiger stattfinden als gaskinetische Stöße.

Um hierüber genauere Angaben zu machen, werden noch Messungen von Linienbreiten ausgeführt werden müssen. Vor allem aber erscheint es mir für die Quantentheorie von Interesse, die Linienform auszumessen und mit der von der klassischen Theorie geforderten zu vergleichen. Es wird dies möglich sein, da man ja die Linien durch Druckerhöhung so breit machen kann, wie man will.

### Diskussion.

Herr Fürth: Ich wollte fragen, ob eine Abhängigkeit der Linienbreite von der Temperatur gemessen wurde; eine solche müßte nämlich vorhanden sein, wenn es sich um eine Stoßverbreiterung handelt, da die Stoßintensität mit wachsender Temperatur wächst.

Herr Orthmann: Bei der *Hg*-Resonanzlinie ist die Abhängigkeit der Verbreiterung von der Temperatur gemessen.

Herr Hettner: Eine Änderung der Temperatur des absorbierenden Gases ruft starke Intensitätsänderungen der Rotationslinien hervor, weil sich die Verteilung der Moleküle auf die einzelnen Rotationsquantenzustände ändert. Diese Intensitätsänderungen würden es leider sehr erschweren, den Einfluß der Temperatur auf die Linienbreite zu untersuchen.

---

**R. Ladenburg (Dahlem-Berlin). Anomale Dispersion an elektrisch erregtem Wasserstoff, Helium, Neon und Quecksilber.** (Nach gemeinsamen Versuchen mit H. Kopfermann und Agathe Carst.) Mitteilung aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie.

Nach der klassischen Dispersionstheorie ist an allen Spektrallinien leuchtender Gase die Erscheinung der anomalen Dispersion zu erwarten. Sie bleibt aber im allgemeinen unter der Grenze der Nachweisbarkeit. Durch Wahl ähnlicher Erregungsbedingungen, wie sie von Paschen und von Meißner bei ihren Absorptionsversuchen an leuchtendem *He* und *Ne* benutzt wurden, und mittels der empfindlichen Methode der horizontalen Interferenzstreifen konnte Verf., gemeinsam mit Dr. H. Kopfermann und Dr. Agathe Carst, den gesuchten Effekt an

vielen Linien von elektrisch erregtem *He*, *Ne*, *Hg* und *H* nachweisen und quantitativ messen. Wesentlich ist die Benutzung von Gleichstrom und von besonders reinen Gasen, bzw. von atomarem Wasserstoff[1]).

Schon bei einer Stromdichte von weniger als 1 Milliampère tritt die anomale Dispersion (a. D.) an einigen der von metastabilen Termen ausgehenden Linien auf, besonders stark an der Neonlinie 6402 ($s_5 - p_9$). Bei *He* ist der Effekt im Sichtbaren am stärksten an der gelben Linie 5876 ($^3P - ^3D$), bei *Hg* an der grünen Linie 5461 ($^3P_2 - ^3S_1$). An den $s_2$-Linien des *Ne* und an der roten Wasserstofflinie wird die a. D. erst von etwa 100 M. A. an meßbar. Mit wachsendem Strom steigt die a. D. zunächst rasch an, erreicht aber allmählich einen Sättigungswert. Mit wachsendem Gasdruck wächst der Effekt nicht gleichmäßig, vielmehr zeigt er bei bestimmtem Druck ein Maximum, das bei *Ne* bei etwa 1 mm, bei *H* bei etwa $^1/_2$ mm liegt. Die an *He*, *Ne* und *Hg* beobachteten Erscheinungen hängen anscheinend mit der Lebensdauer der metastabilen Atome zusammen, die die anwesende Dichte der metastabilen Atome und damit die Größe der a. D. bestimmt.

Auf Grund der vom Verfasser früher abgeleiteten und von H. A. Kramers korrespondenzmäßig bestätigten quantentheoretischen Dispersionsformel kann man aus den Messungen der a. D. das relative Verhältnis der Einsteinschen Koeffizienten der Übergangswahrscheinlichkeiten der einzelnen Linien, sowie die relative Dichte der in verschiedenen Zuständen angeregten Atome und ihre Änderung mit den äußeren Bedingungen (Strom, Druck, Temperatur) bestimmen. So ergibt sich, daß regelmäßig die Übergangswahrscheinlichkeit des ersten Quantensprunges einer Serie die der höheren Glieder wesentlich übertrifft, ferner daß bei schwachem Strom die metastabilen Zustände weit zahlreicher sind als die instabilen, energetisch nahe benachbarten; mit wachsendem Strom nimmt aber die Zahl der nicht metastabilen, spontan zerfallenden Zustände rascher zu als die der metastabilen, da diese durch Elektronenstöße häufiger vernichtet werden, und schließlich, bei genügend hoher Stromdichte bildet sich z. B. zwischen den energetisch benachbarten *s*-Zuständen des Neon, die zu einem Triplet gehören, durch die wechselseitigen Stöße zwischen Elektronen und angeregten Atomen ein statistischer Gleichgewichtszustand aus, bei dem die Zahl der Atomzustände — unabhängig von ihrem metastabilen Charakter — wesentlich durch ihre Quantengewichte bestimmt ist.

1) Betreffs Einzelheiten vgl. die ausführlichere Mitteilung in den Sitzungsber. d. Pr. Akad. d. Wiss. 1926, S. 255—273.

Dem Elektrophysikausschuß der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft gebührt für weitgehende Unterstützung der beschriebenen Versuche besonderer Dank.

### Diskussion.

Herr Dorgelo: Die vom Herrn Vortragenden genannte Vernichtung der metastabilen Zustände durch Elektronenstöße ist in Übereinstimmung mit den Resultaten von Nutzeffektmessungen in der Neonsäule, sie äußert sich dabei in einer Erhöhung des Nutzeffekts mit steigender Stromstärke.

**Franz Simon (Berlin), Ein neues einfaches Verfahren zur Erzeugung sehr tiefer Temperaturen.** (Nach Versuchen gemeinsam mit F. Lange.)

Zur Erzeugung sehr tiefer Temperaturen benutzt man Prozesse, an denen Gase teilnehmen und zwar deswegen, weil die mit ihnen vorzunehmenden Operationen auch noch bei tiefen Temperaturen genügende Reaktionsgeschwindigkeit besitzen. Der fast allein verwendete Prozeß ist der der Verflüssigung bzw. Wiederverdampfung der Gase. Für die tiefsten Temperaturen kommen Wasserstoff und Helium in Betracht. Die kritische Temperatur des Wasserstoffs liegt bei ungefähr 33° abs., sein normaler Siedepunkt bei 20° und sein Schmelzpunkt bei 14°, die kritische Temperatur des Heliums ist 5,2°, sein normaler Siedepunkt 4,2°. Die Verflüssigung dieser Gase wäre nun sehr einfach, wenn es gelänge, das nächst höher siedende Gas, den Stickstoff, so weit abzupumpen, daß die kritische Temperatur des Wasserstoffs unterschritten wird, so daß er durch Druck verflüssigt werden kann, dann den Wasserstoff abzupumpen, bis die kritische Temperatur des Heliums unterschritten wird, also das sog. Stufenverfahren anzuwenden. Dies gelingt jedoch nicht. Man kann die Temperatur des Stickstoffs, der bei 80° siedet, nur bis ca. 60°, durch besondere Hilfsmittel bis 50° erniedrigen, ebenso kann man Wasserstoff nur bis maximal 9° abpumpen, so daß also zwischen Stickstoff und Wasserstoff einerseits, Wasserstoff und Helium andererseits, eine Lücke klafft. Man ist daher genötigt, zur Verflüssigung dieser beiden Gase das Linde-Verfahren anzuwenden. Dieses ist zwar für die Technik sehr brauchbar, seine Ausführung im Laboratorium bereitet jedoch große Schwierigkeiten, hauptsächlich wegen der Notwendigkeit, Kompressoren zu verwenden, die teuer sind und viel Bedienungspersonal erfordern. Beim Wasserstoff hat man noch im Nernstschen Verflüssiger

einen relativ bequem zu handhabenden Apparat zur Verfügung. Immerhin gibt es nach einer Zusammenstellung von Henning nur sechs Stellen auf der Erde, an denen Wasserstoff verflüssigt wird. Beim Helium liegen die Verhältnisse noch viel schwieriger, da außer den Kompressoren, die absolut dicht sein müssen, noch für den Kreislauf eine große Menge des kostbaren Gases benötigt wird. So kommt es, daß es trotz des Interesses an den tiefen Temperaturen bis vor kurzem nur eine Stelle, seit 2 Jahren drei Stellen auf der Erde gibt, an denen Helium verflüssigt wird.

Im folgenden soll eine Methode beschrieben werden, die es gestattet, mit den in jedem Laboratorium vorhandenen Mitteln Wasserstoff und Helium zu verflüssigen. Es wurde dabei im Prinzip wieder auf das Stufenverfahren zurückgegriffen, und zwar habe ich eine Zwischensubstanz geschaffen, die die Lücke Stickstoff—Wasserstoff wie auch Wasserstoff—Helium überbrückt. Diese Zwischensubstanz ist Adsorptionskohle, an der Wasserstoff bzw. Helium adsorbiert ist. Es wird also analog wie bei der verdampfenden Flüssigkeit die Verdampfungswärme, hier die Adsorptionswärme zur Kälteerzeugung ausgenutzt. Das Verfahren arbeitet im Prinzip (auf die Heliumverflüssigung exemplifiziert) folgendermaßen: Ein Gefäß mit Kohle befindet sich durch einen zunächst mit Helium gefüllten Zwischenraum getrennt, in einem Dewar-Gefäß, das mit flüssigem Wasserstoff gefüllt ist und dessen Druck durch Abpumpen möglichst weit erniedrigt ist. Man bringt jetzt auf die Kohle Helium unter Druck von einigen Atmosphären. Die bei der Adsorption auftretende Adsorptionswärme wird durch den Gaszwischenraum an den flüssigen Wasserstoff abgegeben. Nun entfernt man das Gas im Zwischenraum, so daß das Gefäß thermisch vollkommen isoliert ist, und pumpt jetzt das adsorbierte Helium ab, wobei infolge der aufzuwendenden Adsorptionswärme die Temperatur der Kohle sinkt. Es war von vornherein klar, daß man auf diese Weise merkliche Temperaturerniedrigungen erzielen mußte, da die Adsorptionswärmen ja recht groß sind, bedeutend größer als die Verdampfungswärmen. Es war jedoch nicht bekannt, wieviel Helium adsorbiert wird, und ob es gelingen würde, das Gas bis in die untersten Adsorptionsschichten abzupumpen, deren Adsorptionswärme ja am größten ist. Es wäre jedoch auf alle Fälle möglich gewesen, auf diese Weise die Verflüssigung des Heliums zu erzwingen. Man hätte ja bei der zunächst erzielten niederen Temperatur wiederum Kohle mit Helium unter hohem Druck sättigen können, dieses wieder abpumpen usw. Man hat es in diesem Falle eben nicht wie bei einer verdampfenden Flüssigkeit mit einem Einstoffsystem, sondern mit einem Zweistoffsystem zu tun, es ist also noch eine weitere Variable, der Druck, frei wählbar; mit anderen Worten, man hat eine unendliche Anzahl von Zwischenstoffen an der Hand. Die Versuche zeigten jedoch, daß man schon mit einer Adsorptionsstufe zum Ziele kommt.

Bei dem angestellten Versuch, den ich gemeinsam mit Herrn Dr. F. Lange ausgeführt habe, benutzten wir im ganzen nur 15 g Adsorptionskohle (AKT-Kohle der I. G. Farbenindustrie, Werk Leverkusen). Wir hatten 17 Liter Helium zur Verfügung, die uns teilweise von der Auer-Gesellschaft geschenkt waren. Diese stellt das Helium aus Monazitsand her, das Gas hat als Verunreinigung nur Luft, so daß es durch einmaliges Durchleiten durch flüssigen Wasserstoff vollkommen gereinigt wird (Preis ca. 4 Mk. pro Liter). Unsere Ausgangstemperatur war 13° abs. Bei dieser Temperatur nahmen die 15 g Kohle bei einem Sättigungsdruck von 1,3 Atmosphären im ganzen 8 Liter Helium, unter Normalbedingungen gemessen, auf. Beim Ansetzen der Pumpe an das Kohle-Heliumgefäß sank dessen Temperatur innerhalb weniger Sekunden unterhalb 7° abs., wie durch das Auftreten der Supraleitfähigkeit eines im Kohlegefäß angebrachten Bleiwiderstandsthermometers festgestellt wurde. Nach einigen weiteren Minuten fiel die Temperatur bis auf unter 4° (wegen Bestimmung dieser Temperatur siehe später). Wir hielten uns bei dieser Temperatur eine Stunde lang, an der Kohle war jedoch noch so viel Helium adsorbiert, daß wir diese Temperatur noch hätten ca. 5 Stunden halten können. Nach Abstellen der am Helium saugenden Pumpe dauerte es noch 20 Minuten, bis der Supraleitfähigkeitspunkt des Bleis wieder überschritten wurde. Aus der weiterhin aufgenommenen Erwärmungskurve folgt unter ungünstigen Annahmen, daß die Temperatur mindestens 4° abs. gewesen sein mußte. Ferner war im Kohlegefäß noch ein Wasserstoffdampfdruckthermometer angebracht. Der an einem Macleodmanometer gemessene tiefste Druck war kleiner als $10^{-3}$ mm Quecksilber. Aus der gut bekannten Dampfdruckkurve des festen Wasserstoffs folgt, daß die tiefste Temperatur also kleiner als 4° abs. gewesen sein muß, in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Messung der Erwärmungsgeschwindigkeit.

Wenn man bedenkt, daß der Apparat noch ungünstig dimensioniert war, insbesondere nur wenig Kohle faßte, ferner daß die Ausgangstemperatur 13° abs. war, während man noch leicht 9° abs. erzielen kann, und daß man schließlich mit Sättigungsdrucken von vielen Atmo-

sphären arbeiten kann, folgt daraus, daß man die Verhältnisse noch viel günstiger als bei diesem Vorversuch gestalten kann. Wir haben augenblicklich einen Apparat in Arbeit, bei dem Vorsorge getroffen ist, daß im Kohlegefäß nun auch Helium verflüssigt werden kann und daß dieses dann von ihm thermisch isoliert in einem weiteren Gefäß aufgefangen wird, so daß man durch Abpumpen des verflüssigten Heliums nun die Temperatur noch weiter erniedrigen kann. Es ist beabsichtigt, mit dieser Apparatur eine Reihe von spezifischen Wärmen zu messen und Untersuchungen über die Supraleitfähigkeit der Metalle vorzunehmen.

Es sei noch erwähnt, daß auch die Überbrückung der Lücke Stickstoff—Wasserstoff mit einer Adsorptionsstufe gelingt. Es ist augenblicklich ein für die Verwendung in Laboratorien gedachter Apparat im Bau, dessen Dimensionen ungefähr 30 cm Durchmesser und 1 m Höhe sind. Aus unseren Versuchen folgt, daß er in einer Stufe, deren Ausführung ungefähr $1^1/_2$ Stunden in Anspruch nehmen dürfte, ca. 1 Liter flüssigen Wasserstoff liefern wird.

Um Mißverständnissen vorzubeugen, möge noch betont werden, daß das hier beschriebene Verfahren mit dem bei den Absorptionskältemaschinen der Technik verwendeten nicht das Geringste zu tun hat. Bei letzterem ist der kälteerzeugende Prozeß immer die Verdampfung einer Flüssigkeit und nur die Entfernung des Dampfes über ihr geschieht durch ein Absorptionsmittel, das also in technisch bequemer Weise eine Pumpe ersetzt.

### Diskussion.

Herr W. Meißner: Die schöne Idee des Herrn Vortragenden hat etwas so Bestechendes, daß ich mir, als Herr Simon mir früher von ihr erzählte, die Frage vorgelegt habe, ob man diese Idee nicht bei der Vergrößerung und Neueinrichtung des Kältelaboratoriums der Reichsanstalt benutzen könnte. Die Simonsche Idee hat vor der einmaligen Entspannung, wie sie Cailletet anwandte, zwei Vorzüge: erstens geschieht die Volumverminderung ohne Druck, so daß die Wandstärken und Massen der Apparate kleiner werden. Zweitens wird zur Abkühlung nicht nur die Ausdehnungsarbeit $\int p dv$ benutzt, sondern es kommt noch die innere Adsorptionswärme hinzu. Das Gemeinschaftliche mit der Cailletetschen Methode ist, daß es sich um einen einmaligen Vorgang handelt. Es fragt sich nun, ob es möglich ist, den Simonschen Prozeß zu einem kontinuierlichen zu machen. Soviel ich sehe, müßte man hierzu die Adsorptionskohle bewegen, und dies dürfte wohl auf sehr große Schwierigkeiten stoßen. Es scheint mir deshalb leider nicht wahrscheinlich, daß die Simonsche Methode die Linde-Onnessche Methode zur Herstellung größerer Mengen flüssigen Heliums, wie sie in der Reichsanstalt nötig sind, ersetzen kann, wenn sie auch für Erzeugung kleiner Kältemengen sehr geeignet sein mag.

Herr Simon: Der Prozeß läßt sich allerdings nicht, bzw. nur mit sehr großen Schwierigkeiten, zu einem kontinuierlichen gestalten. Dies ist meiner Meinung nach aber für wissenschaftliche Zwecke auch nicht notwendig, da man doch immer nur einmalig eine gewisse Menge Helium benötigt. Die Apparatur läßt sich übrigens ganz leicht auch für größere Mengen bauen, so braucht man z. B. um 1 Liter flüssiges Helium herzustellen nach einer Überschlagsrechnung eine Kohlenmenge von größenordnungsmäßig 5 Liter, bleibt also in durchaus handlichen Dimensionen.

Herr Stern: Wie wird die Kohle luftfrei gemacht?

Herr Simon: Die Kohle wird in einem Rohr ausgeglüht, das so angebracht ist, daß durch Drehung um 180° die ausgeglühte Kohle in den Apparat hineinfällt. Bei den größeren Modellen wird das Ausglühen auf andere Weise bewerkstelligt werden.

**Gustav Mie (Freiburg i. B.), Über ein Linienspektrum bei Wellenlängen von mehreren Dezimetern.** (Nach Messungen von E. Frankenberger.)

Im Jahre 1921 hat Herr R. Weichmann[1] Messungen von Brechungsexponenten im Wasser bei Wellenlängen von 27 cm bis 65 cm mitgeteilt, aus denen hervorging, daß in diesem Gebiete mehrere schmale scharf begrenzte Streifen anomaler Dispersion lagen. Diese Beobachtungen blieben aber noch ziemlich rätselhaft, insofern die Streifen anomaler Dispersion sich nicht durch die Formeln der Dispersionstheorie darstellen ließen. Als ich die Beobachtungen Herrn Weichmanns von anderen Schülern nachprüfen ließ, und zwar speziell an der Stelle zwischen 50 cm und 58 cm, zeigte sich, daß zwar die beobachtete anomale Dispersion vorhanden war, daß sich aber mit verschiedenen Wasserproben keineswegs immer dieselben Werte der Brechungsexponenten ergaben. Die Eigenschaften des zur Messung verwendeten Wassers

1) R. Weichmann, Ein Bandenabsorptionsspektrum des Wassers bei Wellenlängen von mehreren Dezimetern, Ann. d. Phys. **66**, 501, 1921.

waren also nicht konstant, und deswegen war es auch nicht verwunderlich, daß die Kurve Herrn Weichmanns der Dispersionsformel nicht genügte. Wahrscheinlich hat er die einzelnen Teile seiner Kurve mit verschiedenen Arten von Wasser gewonnen und so keine einheitliche Kurve bekommen. Man muß bedenken, wie außerordentlich schwierig und zeitraubend schon die Aufnahme eines einzigen Punktes der Dispersionskurve war. Infolgedessen konnte man nicht einen einmal gefundenen Teil der Dispersionskurve wiederholt nachprüfen.

Durch die Messungen von Herrn E. Frankenberger, über die ich hier berichte, sind diese Dinge nun, wie ich überzeugt bin, völlig aufgeklärt worden. Wir hatten früher kein Gewicht darauf gelegt, das zu den Messungen verwendete Wasser besonders sorgfältig zu reinigen. Das von Herrn Weichmann benutzte Wasser hatte im allgemeinen eine Leitfähigkeit von ungefähr $20 \cdot 10^{-6}$ bis $40 \cdot 10^{-6}$. Nach unseren Kenntnissen von der Dielektrizitätskonstante in Elektrolyten war anzunehmen, daß ein so geringer Elektrolytzusatz, wie er dieser kleinen Leitfähigkeit entspricht, sich bei den Messungen noch nicht bemerkbar machen könnte. Herr Frankenberger wiederholte nun aber die Messungen mit sehr sorgfältig gereinigtem Wasser vom Leitvermögen $2 \cdot 10^{-6}$ und da zeigte sich keine Spur der anomalen Dispersion mehr. Die von Herrn Weichmann gefundenen Absorptionslinien sind also nicht dem Wasser selbst eigentümlich, sondern einem im Wasser gelösten Körper. Was für eine chemische Substanz der Träger der eigentümlichen Absorptionslinien ist, zeigte eine weitere Beobachtung von Herrn Frankenberger, er fand, daß in ursprünglich ganz reinem Wasser von normaler Dielektrizitätskonstante die anomale Dispersion auftrat, sobald es längere Zeit in einem Glasgefäß gestanden hatte. Hieraus mußte man schließen, daß die vom Wasser aus dem Glase gelösten Substanzen die Träger der Absorptionslinien sind, und Herr Frankenberger wiederholte nun die Weichmannschen Messungen in der Weise, daß er das Wasser zunächst sehr sorgfältig reinigte und es in Gefäßen aus Jenaer Glas aufbewahrte, aus welchen sich auch im Verlauf mehrerer Wochen keine an einer Leitfähigkeitsänderung bemerkbaren Stoffmengen auflösten, und daß er dann diesem ganz reinen Wasser eine winzige, aber genau bestimmte Menge eines wohl definierten Natriumsilikats zusetzte, nämlich von chemisch reinem kristallisiertem $NaHSiO_3$. In diesen sauber hergestellten Lösungen von $NaHSiO_3$ zeigte sich zwischen 52 cm und 58 cm Wellenlänge wieder eine Kurve anomaler Dispersion, und zwar waren die Messungen jetzt genau reproduzierbar. Das bewies Herr Frankenberger dadurch, daß er an derselben Stelle oder doch an sehr benachbarten Stellen der Kurve Messungen mit verschiedenen, aber in ganz gleicher Weise hergestellten, Lösungen zu verschiedenen Zeiten ausführte, gelegentlich wurde derselbe Punkt einmal mit einer Lösung, die wochenlang in einem Gefäß aus nicht löslichem Glas gestanden hatte, und ein andermal mit einer frisch hergestellten Lösung aufgenommen. Stets gaben die Messungen Resultate, die innerhalb der Fehlergrenzen, meist auf etwa 0,5 Promille übereinstimmten, und einen ganz glatten Verlauf der Kurve.

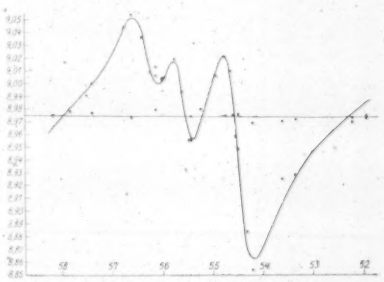



Fig. 1.

Ich zeige Ihnen nun die mit der $NaHSiO_3$-Lösung aufgenommene Kurve anormaler Dispersion zwischen 52 cm und 58 cm Wellenlänge (Fig. 1). Die durch × markierten Punkte sind mit der Lösung gewonnen, die durch ● dargestellten Punkte mit reinem Wasser. Alle Messungen sind bei nahezu 17° C gemacht, bei kleinen Abweichungen der Temperatur sind sie mit Hilfe des bekannten Temperaturkoeffizienten des Wassers auf die Normaltemperatur 17° reduziert. Man sieht, daß der Brechungsexponent des Wassers innerhalb der Fehlergrenzen einen ganz konstanten Wert 8,975 hat. Die Dispersionskurve der Lösung geht im Maximum auf der einen Seite bis etwa 9,05, auf der anderen Seite bis 8,86, das sind Abweichungen von dem Wert des reinen Wassers um rund ± 1 Proz., also, da die Messungen nahezu auf 0,5 Promille genau sind, ziemlich starke Abweichungen.

Das Interessante an dieser mit einer sauberen Natriumsilikat-Lösung gewonnenen Kurve ist nun, daß sie sich durch die gewöhnliche Dispersionsformel der Optik wiedergeben läßt. Man sieht aus dem Verlauf der Kurve ohne weiteres, daß hier drei Streifen anormaler Dispersion ganz dicht beieinander liegen und sich teilweise überdecken. Die Kurve, durch welche

die Messungen dargestellt sind, ist berechnet nach der Formel:

$$n = n_0 + A_1 \cdot \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_1^2 + \beta_1^2} + A_2 \cdot \frac{\varepsilon^2}{\varepsilon_2^2 + \beta_2^2} + A_3 \cdot \frac{\varepsilon_3}{\varepsilon_3^2 + \beta_3^2},$$

wo:

$$\varepsilon_1 = 2 \cdot \frac{\nu_1 - \nu}{\nu_1}, \qquad \varepsilon_2 = 2 \cdot \frac{\nu_2 - \nu}{\nu_2}, \qquad \varepsilon_3 = 2 \cdot \frac{\nu_3 - \nu}{\nu_3}$$

die prozentualen Abweichungen der Schwingungsfrequenz $\nu$ gegen eine Resonanzschwingung $\nu_1$, $\nu_2$ und $\nu_3$ bedeuten, $A_1$, $A_2$, $A_3$ und $\beta_1$, $\beta_2$, $\beta_3$ Konstanten, welche die Höhe und die Breite der Absorptionslinien angeben. Ich habe gerechnet mit:

$$\nu_1 = 5{,}505 \cdot 10^8; \qquad \nu_2 = 5{,}400 \cdot 10^8; \qquad \nu_3 = 5{,}330 \cdot 10^8,$$

bzw.

$$\lambda_1 = 54{,}49 \text{ cm}; \qquad \lambda_2 = 55{,}55 \text{ cm}; \qquad \lambda_3 = 56{,}29 \text{ cm},$$

$$\beta_1 = 0{,}013 \quad ; \qquad \beta_2 = 0{,}0096 \quad ; \qquad \beta_3 = 0{,}013,$$

$$\frac{A_1}{2 \cdot \beta_1} = 0{,}095 \quad ; \qquad \frac{A_2}{2 \cdot \beta_2} = 0{,}050 \quad ; \qquad \frac{A_3}{2 \cdot \beta_3} = 0{,}0475.$$

Die Konstante $\beta$ gibt die Halbwertsbreite der Absorptionslinie in Bruchteilen der Wellenlänge an. Die Halbwertsbreite beträgt also bei zwei Linien 1,3 Proz. und bei einer 0,96 Proz., die Linien sind im Vergleich mit den Linien der optischen Spektren sehr breit. Die Größe $A/2\beta$ gibt die Größe des Ausschlages der Dispersionskurve nach beiden Seiten an, er beträgt bei der ersten Linie $\pm 0{,}095$, ziemlich genau 1 Proz. des mittleren Brechungsexponenten, bei den beiden anderen Linien ungefähr die Hälfte, $\pm 0{,}050$ und $\pm 0{,}0475$.

Der Maximalwert des Absorptionsindex $\varkappa$ der Lösungen an den Stellen $\lambda_1$, $\lambda_2$, $\lambda_3$ würde sich nach den Formeln der Dispersionstheorie als $A/n_0 \cdot \beta$ berechnen, also zu 0,021; 0,011; 0,0105. Die ganze Absorptionskurve ist gegeben durch:

$$\varkappa = \frac{2 \cdot A_1}{n_0} \cdot \frac{\beta_1}{\varepsilon_1^2 + \beta_1^2} + \frac{2 \cdot A_2}{n_0} \cdot \frac{\beta_2}{\varepsilon_2^2 + \beta_2^2} + \frac{2 \cdot A_3}{n_0} \cdot \frac{\beta_3}{\varepsilon_3^2 + \beta_3^2}.$$

Herr Frankenberger hat einige sorgfältige Absorptionsmessungen ausgeführt. Leider sind aber im Lecherschen System andere Energieverluste von ähnlicher Größenordnung unvermeidlich und zwar Verluste, die nicht ganz konstant zu halten und daher auch nicht genau zu ermitteln sind. So sind die gewonnenen Zahlen der Absorptionsindizes mit ziemlich großen Fehlern behaftet und lassen keinen genauen Vergleich mit den berechneten Werten zu. Immerhin hat sich zweifellos ergeben, daß erstens schon das reine Wasser bei diesen Wellenlängen eine sehr merkliche Absorption hat, was übrigens auch schon Weichmann gefunden hatte, und daß zweitens in dem gefundenen Streifen die Lösung eine beträchtlich größere Absorption zeigt. Die Differenz des Absorptionsindex der Lösung gegen den des reinen Wassers stimmt, wenn man die erwähnte Ungenauigkeit beachtet, recht gut mit dem aus der Dispersionstheorie berechneten Wert überein. Man wird in diesem Wellengebiet immer gut tun, die Absorption nicht direkt zu messen, sondern sie aus der Dispersionskurve zu berechnen.

Wenn man nun die ganze theoretisch berechnete anomale Dispersion:

$$n' = A_1 \cdot \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_1^2 + \beta_1^2} + A_2 \cdot \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_2^2 + \beta_2^2} + A_3 \cdot \frac{\varepsilon_3}{\varepsilon_3^2 + \beta_3^2}$$

von den gemessenen Werten der Brechungsexponenten subtrahiert:

$$n - n' = n_0,$$

so ergibt sich für den Rest $n_0$ keineswegs ein konstanter Wert. Die Rechnung führt zu dem in Fig. 2 dargestellten Bild, in welchem die mit $\times$ bezeichneten Punkte die durch die Subtraktion gewonnenen Werte von $n_0$ bedeuten. Wie man sieht, liegen sie ziemlich genau auf einer glatten Linie, die von 52 cm bis 56,5 cm Wellenlänge von einer Geraden nicht merklich verschieden ist und bei längeren Wellen ein wenig nach unten abbiegt. Wenn man mit den aus der glatten Kurve Fig. 2 entnommenen Werten $n_0$ und mit den oben angegebenen Werten für $A_1, A_2, A_3, \beta_1, \beta_2, \beta_3$ den Brechungsexponenten $n$ nach der oben hingeschriebenen Formel ausrechnet, so bekommt man die in Fig. 3 dargestellte Kurve. Dieselbe Kurve wie in Fig. 3 ist auch in Fig. 1 zur Vergleichung mit den gemessenen Werten eingetragen.

Wir haben also außer der anomalen Dispersion in der Lösung auch eine starke normale Dispersion. Dies weist darauf hin, daß auf beiden Seiten von dem beobachteten System von 3 Linien noch andere Absorptionslinien liegen. Es wird die nächste Aufgabe sein, diese Linien experimentell zu erforschen und zu untersuchen, ob ein regelmäßiges Spektrum vorliegt,

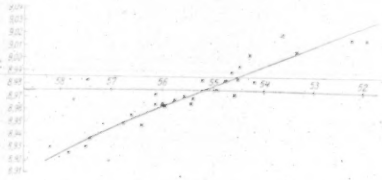


Fig. 2.

dessen Linien ähnlichen Gesetzen gehorchen, wie die schon bekannten Spektren. Außerdem ist zu untersuchen, was für Teilchen es sind, die dieses Absorptionsspektrum liefern. Erst wenn diese Fragen erledigt sind, wird es möglich sein, theoretische Untersuchungen anzuschließen.

Indessen stellen sich der experimentellen Durchführung der Untersuchung noch erhebliche Schwierigkeiten entgegen. Die wichtigste

Fig. 3.

Forderung, die man an den experimentellen Apparat stellen muß, ist, daß die Schwingungen des Oszillators über die ganze Dauer einer Messungsreihe, d. h. über mehrere Stunden, absolut konstant bleiben, vor allem in der Frequenz, aber womöglich auch in der Intensität. Um eine lange anhaltende Konstanz der Frequenz sicherzustellen, hat Herr Frankenberger mit derselben Art kleiner Löschfunkenoszillatoren gearbeitet, die schon Herr Weichmann gebraucht hat, und die sich sehr gut bewährt haben. Es ist ihm durch geeignete Maßnahmen gelungen, zu erreichen, daß die Intensität der Schwingungen um weniger als 1 Proz. schwankt und innerhalb mehrerer Stunden konstant bleibt. Aber einen großen Übelstand hat der Löschfunkenoszillator, weil der Funke in Leuchtgas übergehen muß. Die Funkenstrecke, die ja außerordentlich klein ist, kleiner als 0,1 mm, wird durch den aus dem Leuchtgas abgeschiedenen Kohlenstoff nach einiger Zeit so verschmiert, daß sie unbrauchbar wird, und dieses unangenehme Ereignis tritt oft ein, ehe eine Messungsreihe beendet ist, da in jeder Messungsreihe mehrere Resonanzkurven aufgenommen werden müssen, jede mit einer größeren Zahl von Punkten. Bisher hat Herr Frankenberger bei jeder Einzelmessung den Funken 2 bis 3 sec gehen lassen müssen, um einen genügenden Ausschlag des mit dem Thermoelement verbundenen Galvanometers zu bekommen. Es soll nun angestrebt werden, mit einer Funkendauer von einigen Zehntel Sekunden auszukommen. Nur wenn uns dies gelingt, können die Punkte einer Dispersionskurve schneller hintereinander aufgenommen werden und können wir hoffen, die oben aufgeworfenen Fragen in nicht gar zu langer Zeit zu beantworten.

Die Untersuchungen, über die ich berichtet habe, sind durch die Unterstützung des Kaiser-Wilhelm-Instituts für Physik ermöglicht worden, dessen Direktorium ich auch bei dieser Gelegenheit meinen wärmsten Dank aussprechen möchte.

### Diskussion.

Herr Fürth: Mit einer von mir vor einiger Zeit angegebenen Methode hat Herr Pechhold in Prag Dielektrizitätskonstantenmessungen an Elektrolytlösungen angestellt und zwar für sehr lange Wellen (50 per Sek.). Die Resultate stehen für nicht zu große Konzentrationen in Übereinstimmung mit Versuchen von Sommer (Berlin), der mit einer Wellenlänge von etwa 100 m gearbeitet hat, woraus hervorgeht, daß im Gebiete der Wellen von 100 m aufwärts eine Dispersion nicht auftritt.

### A. Goetz (Göttingen), Untersuchungen über den glühelektrischen Elektronenaustritt bei Zustandsänderungen des Kathodenmaterials.

Die Untersuchungen, über welche demnächst ausführlich in der Zeitschrift für Physik berichtet werden wird, gehen von dem Bestreben aus, eine Klärung der theoretischen Vorstellung über den glühelektrischen Elektronen- und Ionenaustritt zu geben. Sie bilden eine Fortsetzung

der früheren Untersuchungen des Verf. (Phys. Zeitschr. 24, 377 ff., 1923) mit verbesserten experimentellen Mitteln und eine Kontrolle und Erweiterung der Seiligerschen Messungen (Diss. Berlin 1926).

Es wird angestrebt die Klärung der Frage nach dem Einfluß der Existenz des Raumgitters auf die glühelektrischen Konstanten, insbesondere der Austrittsarbeit, die Feststellung, ob die allgemeine Dushmansche Konstante entsprechend der Theorie von Sackur und Tetrode abhängig von der Phasenänderung des Kathodenmaterials ist und in welcher Weise die Austrittsarbeit in binären Legierungsreihen parallel mit anderweitig bekannten elektrischen Erscheinungen verläuft. Außerdem soll ein experimenteller Beitrag zu der Frage gebracht werden, ob es berechtigt ist, im thermodynamischen Sinne die Glühelektronen als Dampf zu behandeln, der im Falle des Sättigungsstromes mit dem Kathodenmaterial im Gleichgewichtszustand sich befindet. Die rein thermodynamischen abgeleiteten Theorien (z. B. Richardson, Wilson, v. Laue, Schottky u. a. m.) fußen auf der Clausius-Clapeyron Gleichung, sie fordern dementsprechend, daß im Falle einer Änderung des Aggregatzustandes keine Unstetigkeit des Sättigungsstromes erfolgen dürfte.

Es wird eine Apparatur beschrieben, welche gestattet mittelst eines Hochvakuumofens bei Drucken von etwa $10^{-6}$ mm die Schmelztemperaturen von Metallen zu überschreiten, deren Schmelzpunkt so hoch liegt, daß eine meßbare Elektronenemission schon während des festen Zustandes vorhanden ist. Außerdem sind Vorrichtungen vorgesehen, welche gestatten, die Emission des bedeutend stärker emittierenden Ofenmaterials von der des zu untersuchenden Schmelzgutes zu trennen, ferner unmittelbar unter der emittierenden Oberfläche die Temperatur bis auf $0{,}1^0$ genau zu messen, und den Temperatur-Elektronenstrom-Verlauf koordiniert photographisch zu registrieren. Die bisher erhaltenen Resultate an Elektrolytkupfer, Feingold und Feinsilber ergeben nun, daß im Augenblick des Schmelzens eine unter Umständen sehr erhebliche, aber reproduzierbare Unstetigkeit des Sättigungsstromes auftritt, derart, daß das geschmolzene Metall eine größere Elektronenemission aufweist, als das feste bei der gleichen Temperatur. Der Verlauf der Kurve zeigt, daß diese Vergrößerung der Emission verursacht ist durch eine Herabsetzung der glühelektrischen Austrittsarbeit, die in ihrer Wirkung die gleichzeitig auftretende Verringerung der Basiskonstanten des Emissionsgesetzes bedeutend überwiegt.

### Diskussion.

Herr Schottky: Ich möchte Herrn Goetz zu den schönen Ergebnissen seiner schwierigen Messungen beglückwünschen. Wenn über diese Resultate experimentelle Übereinstimmung erzielt wird, so haben wir darin, wie mir scheint, eine der wichtigsten Bereicherungen unserer tatsächlichen glühelektrischen Erkenntnisse zu sehen.

Was die Konsequenzen für die thermodynamische oder Elektronendampfdruck-Theorie der Glühemission betrifft, so scheint es mir jedoch, daß die Resultate von Herrn Goetz gerade das ergeben haben, was man im allgemeinen Fall zu erwarten hatte, wenn diese Dampfdrucktheorie richtig ist. Es ist ja der Elektronendampfdruck nicht wie der gewöhnliche Dampfdruck durch die Clausius-Clapeyronsche Gleichung oder ähnliche Ansätze vollkommen bestimmt, sondern es ist noch eine elektrische Freiheit vorhanden, die sich schon darin äußert, daß im Gleichgewichtsdampfraum über dem Glühkörper das elektrische Potential und damit der Dampfdruck von Ort zu Ort variieren kann. Eine solche Verschiedenheit des Potentials kann aber auch, ohne daß man mit thermodynamischen Sätzen in Widerspruch kommt, zwischen den äußeren Oberflächen zweier im Umwandlungsgleichgewicht stehender Phasen angenommen werden; dem entspricht eine Verschiedenheit der Dampfdrucke und damit gerade der Sprung im Emissionsstrom, dessen Existenz uns Herr Goetz soeben experimentell demonstriert hat.

---

### E. Rupp (Göttingen). Über die Polarisation des abklingenden Kanalstrahllichts.

Das Leuchten des abklingenden Kanalstrahls von Wasserstoffkanalstrahlen zeigt eine ausgeprägte Polarisation. Es ist bei senkrechter Anvisierung des Strahls stets die Intensität des parallel zum Kanalstrahl polarisierten Anteils größer als die Intensität des senkrecht zum Kanalstrahl polarisierten: Polarisationsverhältnis $J\frac{\perp}{\parallel} < 1$. Da an quantitativen Kenntnissen des Polarisationsverhältnisses nur die Untersuchungen von Stark und Lunelund an Wasserstoffkanalstrahlen im Umladeleuchten vorliegen, wurde hier die Aufgabe gestellt, das Polarisationsverhältnis der Linien der drei einfachsten Atome Wasserstoff, Helium und Lithium im Abklingleuchten zu untersuchen, wenn also keine Störungen der Lichtemission mehr vorkommen. Die Messungen wurden nicht nur unter senkrechter Anvisierung zum Strahl ausgeführt, sondern es wurde das ganze Strahlungsdia-

gramm unter verschiedenen Visionswinkeln aufgenommen.

Die Untersuchungsmethode bestand in photographischer Photometrierung des abklingenden Kanalstrahls. Durch einen vorgesetzten Kalkspat vor den Spalt eines lichtstarken Steinheilschen Spektralapparats wurde auf der photographischen Platte der außerordentliche Strahl und der ordentliche Strahl übereinander aufgenommen. Um die Polarisation durch die Apparatur zu eliminieren, wurden besondere Vergleichsaufnahmen mit unpolarisiertem Glimmlicht gemacht. Die Orientierung des Kalkspats unter verschiedenem Winkel zur Strahlrichtung war die folgende:

Die $x$-Achse des Koordinatensystems falle mit der Geschwindigkeitsachse $v$ des Kanalstrahls zusammen, die $y$-Achse gehe nach hinten, $z$ nach oben. Dann sind die Schwingungsrichtungen bei Visierung in Richtung $v\,a\,o \parallel z$ und $o \parallel y$, beide $\perp x$. Bei Anvisierung zum Strahl schwingt $a\,o$ wieder $\parallel z$ und $o \nparallel x$.

Auf Einzelheiten der experimentellen Ausführung sei nicht weiter eingegangen[1]), sondern gleich die Ergebnisse berichtet: Bei Wasserstoff wurden zwei Strahlungsdiagramme aufgenommen, eines bei einer Strahlgeschwindigkeit $3 \cdot 10^7$ cm/sec und eines bei einer Geschwindigkeit $6{,}4 \cdot 10^7$. Untersucht wurden die Linien $H_\beta$ und $H_\gamma$. Das Polarisationsverhältnis scheint für $H_\beta$ kleiner zu sein als für $H_\gamma$, doch liegen die Unterschiede fast noch innerhalb der Meßfehler. Die Messungen zeigen: Im Abklingleuchten nimmt das Verhältnis $J_o^{a\,o}$ stetig ab mit wachsendem Visionswinkel vom Wert der Gleichheit für $10^0$ bis auf 0,7 bei der Geschwindigkeit $3 \cdot 10^7$ cm/sec, bzw. 0,65 bei der größeren Geschwindigkeit $6{,}4 \cdot 10^7$ für den Winkel $90^0$. Eine Aufnahme unmittelbar in Strahlrichtung wurde nicht gemacht, da in diesem Falle die durch die Kanalbohrung scheinende Intensität des Entladungsrohres gestört hätte. Diese Ergebnisse an Wasserstoffkanalstrahlen entsprechen denen Starks, nur ist hier der Polarisationsgrad größer, da wir Abklingleuchten haben.

Bemerkenswerte Polarisationsverhältnisse zeigen Lithium und Helium, bei denen Linien verschiedener Serien zur Messung kamen. Bei dem Diagramm der Lithiumlinie $2p - 3d$ nimmt das Polarisationsverhältnis wieder ab vom Wert 1 auf 0,7 bei Anvisierung unter $90^0$. Ganz andere, nur geringere Polarisationsverhältnisse lassen die Linien $1{,}5\,s - 2p$ und $2p - ms$ $(m = 3.5\,;\,4.5)$ erkennen. Die Polarisation ist nur gering, sie fällt von 1 auf 0,9.

1) Ausführliche Veröffentlichung erscheint in den Ann. d. Phys.

Entsprechende Ergebnisse wurden auch bei Helium gefunden und zwar sowohl für Orthohelium- wie für Parheliumlinien. Die Linien $2p - 4s$ und $2S - 3P$, $2P - 4S$ zeigen nur geringe Polarisation, die von 1 auf 0,9 sinkt. Alle diese Werte sind untereinander so wenig verschieden, daß sie durch ein einheitliches Strahlungsdiagramm veranschaulicht werden können. Wieder entsprechend zur Lithiumlinie $2p - 3d$ zeigen die Linien $2p - md$ $(m = 3, 4, 5)$ und $2P - mD$ $(m = 4, 5)$ des Heliums eine ziemlich große Polarisation. Der Wert des Polarisationsverhältnisses fällt von 1 auf 0,74 für die Orthoheliumlinien und auf 0,8 für Parhelium. Unterschiede für die verschiedenen Linien einundderselben Serie liegen innerhalb der Fehlergrenzen.

Die Ergebnisse lassen sich zusammenfassen: Bei Anvisierung des Kanalstrahls unter einem Winkel von $90^0$ ist der parallel zum Kanalstrahl polarisierte Anteil des abklingenden Kanalstrahllichts größer als der senkrecht zum Kanalstrahl polarisierte. Der Unterschied ist am größten für Wasserstoff der größeren Geschwindigkeit (0,65), recht beträchtlich für die Linie $2p - 3d$ des Lithiums (0,70) und für die Serien $2p - md$ und $2P - mD$ von Ortho- und Parhelium (0,74 bzw. 0,80). Für die Linien $1{,}5\,s - mp$ und $2p - ms$ des Lithiums, $2p - 4s$ des Orthoheliums und $2S - 3P$, $2P - 4S$ des Parheliums ist die Polarisation sehr gering (0,9).

Eine Deutung der Ergebnisse wird in erster Linie auf die Ursachen der Polarisation einzugehen haben. Da im Beobachtungsraum keine äußeren Kräfte auf die leuchtenden Atome ausgeübt werden (durch Kompensation des erdmagnetischen Feldes ist die einzige in Betracht kommende äußere Kraft ausgeschaltet), muß die Ursache der Polarisation bereits im Erzeugungsraum gesucht werden. Die Anregung der im Beobachtungsraum abklingenden Atome wird nun hauptsächlich im Kanal der Röhre erfolgen. Da die Metallteile des Kanals aber geerdet sind, kommen elektrische und magnetische Kräfte der Entladungsspannung nicht in Frage. So bleiben nur die Kräfte, die die bewegten geordneten Atome bei Zusammenstößen einerseits mit ruhenden Molekülen, andererseits mit freien Elektronen erfahren. Die Atome des Kanalstrahls werden also durch Zusammenstöße mit ungeordneten Molekülen oder mit freien Elektronen zum Leuchten erregt.

Damit treten diese Versuche in Analogie zu den Kossel-Skinnerschen Versuchen, ungeordnete Atome durch einen gerichteten Elektronenstrahl zu polarisiertem Leuchten zu erregen. Daß das Leuchten des abklingenden Kanalstrahls polarisiert ist, spricht dafür, daß man es hier mit einer Art Umkehrung der Kossel-

Skinnerschen Versuche zu tun hat: Geordnete Atome fliegen in ungeordnete Moleküle oder Elektronen hinein und werden dabei zu polarisiertem Leuchten erregt. Ob die Anregung zu polarisiertem Leuchten durch Zusammenstoß der geordneten Atome mit Molekülen oder mit Elektronen stattfindet, kann noch nicht entschieden werden. Die größere Dichte der Moleküle im Kanal gegenüber der Dichte der freien Elektronen macht Anregung der geordnet fliegenden Atome durch Zusammenstöße mit ungeordneten Molekülen wahrscheinlicher. Für die Auffassung, daß die Polarisation des abklingenden Kanalstrahllichts als Umkehrung der Kossel-Skinnerschen Versuche zu deuten ist, sprechen auch die bisherigen Versuche Skinners, der für die Serientypen des Quecksilbers $2P - mD$ und $2p - md$ und deren Kombinationen die größte Polarisation findet, dagegen gar keine Polarisation für $2p - ms$ und $2P - mS$ entsprechend dem hier vorgetragenen Befund. Ferner liegt bei seinen Messungen das Maximum der Polarisation parallel zum anregenden Elektronenstrahl.

Eine theoretische Deutung der Ergebnisse, sowohl derjenigen am abklingenden Kanalstrahllicht wie der Anregungsversuche mit parallelen Elektronenstrahlen kann die einfache Kosselsche Theorie, die nur die Energieverhältnisse zwischen dem emittierten Lichtquant und der Stoßenergie betrachtet, nicht leisten. Ebenso scheint eine Erklärung aus dem Korrespondenzprinzip unter Zurückführung der Polarisation auf die inneren Quantenzahlen auf Schwierigkeiten zu stoßen. So sind bei den Kanalstrahlversuchen bei Helium auch Einfachlinien polarisiert.

Eine Untersuchung der von Skinner durch parallelen Elektronenstoß angeregten Quecksilberatome auf ihren Polarisationszustand im Abklingleuchten des Kanalstrahls wird weitere Aufklärung schaffen können. Ferner läßt sich die hier vertretene Auffassung über die Entstehung des polarisierten Leuchtens im Kanalstrahl dadurch prüfen, daß man einen parallelen Atomstrahl nicht leuchtender Atome in eine Schar ungeordneter Elektronen fliegen läßt und den Polarisationszustand der hierbei angeregten Atome untersucht.

## Diskussion.

Herr Pringsheim-Berlin: 1. Meines Wissens haben vor Skinner, Foote und Mohler im $Hg$-dampf Polarisation bei Erregung durch Elektronenstoß beobachtet, und zwar gerade an der Resonanzlinie, also einer Kombination $S \to P$, und im umgekehrten Sinne als hier angegeben wurde.

2. Im Berliner Laboratorium sind von Herrn Leman Versuche über die Polarisation von $H$-Kanalstrahlen Licht angestellt worden, wobei im Beobachtungsraum derselbe Druck von ca. $10^{-2}$ mm herrschte wie im Erzeugungsraum; es wurde starke Polarisation beobachtet, so lange der Wasserstoff rein war, sobald aber durch Spuren von Hahnfettdämpfen u. dergl. neben der Balmerserie Kohlenwasserstoffbanden in der Emission erschienen, verschwand auch in den Balmerlinien die Polarisation vollständig.

Herr Rupp: Wie gesagt, wurden $Hg$-Kanalstrahlen noch nicht untersucht, so daß nicht gesagt werden kann, ob ein Widerspruch zu Foote und Mohler vorliegt.

Herr Kirchner-München: Ich möchte den Herrn Vortragenden fragen, in welchem Abstand vom Spalt und bei welchem Druck im Beobachtungsraum die Messungen durchgeführt worden sind. Die Resultate des Herrn Vortragenden stehen nämlich in einem gewissen Widerspruch zu Messungen der Herren Döpel und v. Hirsch über denselben Gegenstand. Diese Herren haben festgestellt, daß die Polarisation bei der Abklingung völlig verschwindet, wenn die Neuanregung möglichst weit herabgedrückt wird. Dasselbe ergibt sich übrigens nach Versuchen von Herrn Wierl im Wienschen Institut in München für die Intensitätsdissymmetrie des Starkeffekts, die bekanntlich Bohr in Zusammenhang mit der Polarisationsfrage gebracht hat. Nach den Versuchen der genannten Herren existieren beide Effekte (Polarisation und Dissymmetrie!) nur so lange, als sich das leuchtende Atom durch ein ruhendes Gas hindurchbewegt.

Herr Rupp: Das Vakuum im Beobachtungsraum wurde nicht besonders gemessen, es war nach dem Aussehen des abklingenden Kanalstrahls und nach meiner sonstigen Kenntnis der verwendeten Röhre etwa $^1/_{1000}$ mm $Hg$ oder weniger, bei Lithium infolge von Joddämpfen aus der Salzanode wohl etwas mehr. Um möglichste Intensität zu erhalten, wurde das Leuchten unmittelbar am Spaltende untersucht. Wenn sich in der erwähnten Untersuchung keine Polarisation des abklingenden Kanalstrahllichts zeigte, so könnte das z. B. an den von Herrn Pringsheim erwähnten Kohlenwasserstoffen liegen. Sehr wohl kann für die Polarisation aber auch die Kanalform eine wesentliche Rolle spielen, da diese die Anregungsbedingungen festlegt. Der von mir verwendete Kanal war sehr lang mit eingesetzten Zwischenblenden[1]), so daß nur solche Atome in den Beobachtungsraum gelangen, die bereits vor ihrer Erregung parallel zur Kanal-

1) Siehe Ann. d. Phys. **73**, 4, 1924 (Fig. 1).

achse laufen. Auch war Kompensation des erdmagnetischen Feldes durchgeführt[1]).

1) Anmerkung bei der Korrektur: Daß das Abklingleuchten von Wasserstoffkanalstrahlen teilweise polarisiert ist, zeigen auch Versuche von K. L. Hertel, Proc. Nat. Acad. **12**, 440, 1926.

**Fritz Kirchner (München), Experimentelle Untersuchungen über die Richtungsverteilung der von Röntgenstrahlen ausgelösten Elektronen.**

Es wird über die Weiterführung der in dieser Zeitschr. **27**, 385, 1926 kurz beschriebenen Untersuchungen zu der Frage berichtet: wie hängt die Emissionsrichtung der von polarisierten Röntgenstrahlen ausgelösten Elektronen mit dem Polarisationszustand der Strahlung zusammen? Diese Frage hängt ihrerseits eng zusammen mit der Grundfrage nach dem Wesen der Elementarprozesse, die der Wechselwirkung zwischen Strahlung und Materie zugrunde liegen. Da Elektronen entweder in einem photoelektrischen oder in einem Comptonschen Streuprozeß ausgelöst werden können, zerfällt die Untersuchung in zwei Teile: der eine behandelt den Photoeffekt, der andere den Comptoneffekt.

Beim Photoeffekt im Gebiet des sichtbaren Lichts haben Elster und Geitel und ferner Pohl und Pringsheim festgestellt, daß unter gewissen Versuchsbedingungen der Effekt parallel zum elektrischen Vektor der Strahlung stärker auftritt als in der Richtung senkrecht dazu. Dieses Resultat ist im Gebiete der Röntgenstrahlen qualitativ von C. T. R. Wilson wiedergefunden und von F. W. Bubb beim Photoeffekt polarisierter Röntgenstrahlen in Luft quantitativ erweitert worden. Bubb hat festgestellt, daß sich für die Photoemission polarisierter Röntgenstrahlung, gemessen in der Ebene senkrecht zur Strahlrichtung eine ähnliche Verteilungskurve ergibt, wie sie Bothe und Auger bei unpolarisierter Strahlung, gemessen in einer die Strahlrichtung enthaltenden Ebene gefunden haben. Wenn man nun für die Abweichung von der mittleren Emissionsrichtung in analoger Weise, wie es Bothe und ähnlich auch Bubb zur Deutung ihrer Versuche getan haben, einfach die Eigenbewegung des Elektrons im Atom vor der Auslösung verantwortlich macht und die kinetische Energie dieser Eigenbewegung gleich der Ablösungsarbeit setzt, so kommt man zu dem Resultat, daß die Konzentration der Emissionsrichtungen sowohl von der Wellenlänge der absorbierten Strahlung, als auch bei festgehaltener Wellenlänge stark von der Ablösungsarbeit, also von der Ordnungszahl des absorbierenden Atoms, abhängen sollte.

Zur experimentellen Untersuchung dieser Frage ist allein brauchbar — im wesentlichen aus Intensitätsgründen — die Wilsonsche Nebelkammermethode. Bezüglich der Versuchsanordnung vgl. die oben zitierte Notiz dieser Zeitschr. **27**, 386, 1926. Die Röntgenstrahlung wird wie früher durch Streuung unter 90° linear polarisiert; dabei bleibt ein gewisser Betrag unpolarisiert. Dieser unpolarisierte Betrag ist zurückzuführen einesteils auf kleine Abweichungen vom Streuwinkel 90° infolge der endlichen Ausdehnung des Streukörpers und andernteils auf Mehrfachstreuung infolge der endlichen Dicke des Streukörpers. Der erste Teil läßt sich aus den geometrischen Bedingungen leicht errechnen, er beträgt für die vorliegenden Versuche 5 Proz.

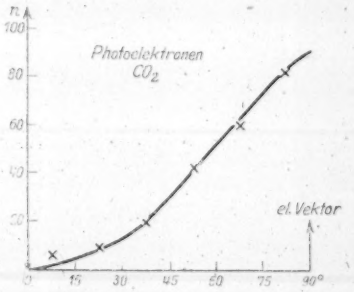



Fig. 1.

Den zweiten Teil haben Compton und Hagenow experimentell zu 15 Proz. bestimmt, so daß schließlich 80 Proz. der Gesamtstrahlung als linear polarisiert betrachtet werden müssen.

Zur Auswertung der Aufnahmen ist der Winkel zwischen der Anfangsrichtung der Spuren und einer festen Richtung in der Ebene der photographischen Platte zu messen. Auf die Vorsichtsmaßregeln, die man bei der Auswertung beobachten muß, kann hier nicht näher eingegangen werden.

Alle Einzelmessungen habe ich jeweils zusammengefaßt: zunächst durch Reduktion auf einen Quadranten und dann durch Aufteilung des Quadranten in 6 Winkelbereiche zu 15°. Die Zahl der in die einzelnen Winkelbereiche fallenden Spuren wurde schließlich als Ordinate in ein Diagramm eingetragen. Die in dieser Weise gewonnene Fig. 1 stellt die Auswertung einer größeren Anzahl Aufnahmen des Photoeffekts in $CO_2$ dar. Ich habe dieses Gas mit kleiner Ablösungsarbeit der $K$-Elektronen deswegen gewählt, weil es am leichtesten frei von schweren

Verunreinigungen zu beschaffen ist. (Bei Wilson-Aufnahmen mit atmosphärischer Luft macht sich nämlich der Argongehalt der Luft wegen der raschen Zunahme der Strahlenabsorption mit der Ordnungszahl schon stark bemerkbar — die Meßresultate von F. W. Bubb sind demnach auch als eine Überlagerung des Photoeffekts an Stickstoff und Sauerstoff mit dem Photoeffekt an Argon aufzufassen.) Auch bei

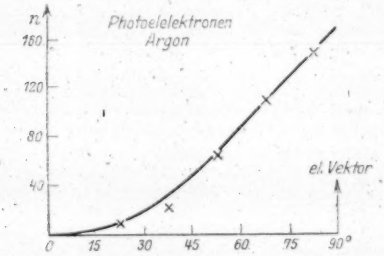



Fig. 2.

diesen Aufnahmen in $CO_2$ lieferte eine Trennung der Spuren in lange und kurze dasselbe Resultat, über das ich schon früher[1]) bei Aufnahmen in atmosphärischer Luft berichtet hatte, nämlich Unabhängigkeit der Konzentration von der Länge der Spur, d. h. von der Wellenlänge. Wir wenden uns jetzt zu der zweiten Frage, nach der Abhängigkeit der Konzentration von der Ablösungsarbeit, also von der Ordnungszahl. Ich habe als Gas mit wesentlich größerer Ablösungsarbeit Argon[2]) gewählt. Fig. 2 zeigt die Auswertung von etwa 450 Photoelektronenspuren in Argon. In Fig. 3 sind die Kurven von $CO_2$ und Argon durch Reduktion auf gleiche Gesamtzahl aller Spuren auf denselben Maßstab gebracht. Außerdem habe ich noch die ebenso reduzierten Meßresultate von F. W. Bubb in atmosphärischer Luft in das Diagramm eingetragen. Dieses zeigt praktisch Übereinstimmung der Messungen an Argon einerseits und an $CO_2$ anderseits. Wollte man die Verteilungsbreite der Emission in der oben angedeuteten Weise berechnen, in analoger Weise, wie es Bothe zur Deutung seiner Versuche an unpolarisierten Strahlen tun konnte[3]), so würden sich die Winkelbereiche innerhalb deren bei Argon einerseits und bei $CO_2$ anderseits die gesamte Emission liegen müßte, wie etwa 2 : 1 verhalten müssen; das widerspricht aber dem Ergebnis des Versuchs.

Eine andere, freilich wenig begründete Hypothese zur Deutung der Richtungsverteilung, die aber den experimentellen Tatsachen weitgehend gerecht wird, ist kürzlich von Perrin und Auger vorgeschlagen worden: Die Wahrscheinlichkeit der Emission soll proportional dem Quadrat der Projektion des elektrischen Strahlungsvektors auf die augenblickliche Bewegungsrichtung des Elektrons im Atom sein. Diese Hypothese liefert offenbar ohne besondere Schwierigkeiten die Unabhängigkeit der Konzentration von der Wellenlänge und der Ablösungsarbeit. Wenn man weiter eine kreisförmige Bewegung der hier in Frage kommenden $K$-Elektronen annimmt, dann führt die Hypothese zu einer Sinusquadrat-Verteilung. Ich habe mich nun bemüht, die Sinusquadratkurve (strichpunktiert) so weit wie möglich an das Experiment anzugleichen. Es bleibt aber stets noch eine Abweichung, die nach beiden Seiten wesentlich größer als die mittlere Fehlergrenze der statistischen Methode ist. Wesentlich besser gleicht sich den experimentellen Punkten die $\sin^3$-Kurve an (ausgezogene Kurve); aber auch die $\sin^4$-Kurve würde noch mit dem Beobachtungsresultat verträglich sein.

Zusammenfassend läßt sich über das Ergebnis beim Photoeffekt sagen, daß sich in dem untersuchten Bereich die Verteilungskurve als

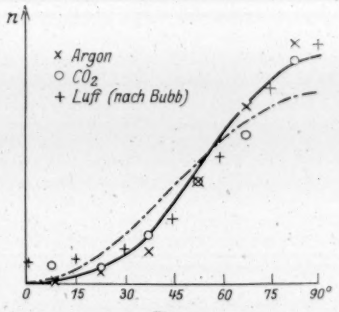



Fig. 3.

unabhängig von Wellenlänge und Ablösungsarbeit erweist; die Verteilungskurve läßt sich angenähert durch die 3. Potenz einer Sinusfunktion darstellen.

Der zweite Teil behandelt die weitere Untersuchung[4]) des Comptoneffektes an polarisierten Röntgenstrahlen. Bei der theoretischen Behandlung des Comptoneffekts rechnet man

1) Physik. Zeitschr. **27**, 388, 1926.

2) Für die Überlassung des Argons bin ich der Gesellschaft Linde in Höllriegelskreuth bei München zu bestem Dank verpflichtet.

3) Zeitschr. f. Phys. **26**, 78, 1924 und Handb. d. Physik, Bd. 23, S. 362 u. Abb. 20, S. 356.

mit praktisch freien Elektronen; das bedeutet aber, daß die Eigenbewegung des Elektrons im Atom vernachlässigt wird. Infolgedessen kommt für die Auslösung des Elektrons nach klassischer Betrachtungsweise nur die elektrische Kraft in Richtung des elektrischen Vektors und der Strahlungsdruck als Impuls in der Strahlrichtung in Frage. Auf der photographischen Platte sollten demnach nur Emissionsrichtungen parallel zum elektrischen Vektor auftreten[1]).

Die Fig. 4, die die Auswertung von Streuaufnahmen in Luft darstellt, zeigt das prinzipiell schon früher[2]) angegebene Resultat: Häufung in Richtung senkrecht zum elektrischen Vektor. Die beobachtete Richtungsverteilung ist theoretisch verständlich, sobald die Gültigkeit

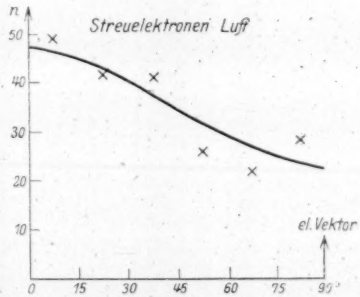


Fig. 4.

des Impulserhaltungssatzes für den Comptonschen Elementarprozeß gefordert wird und man außerdem daran denkt, daß die Streustrahlung linear polarisierter Röntgenstrahlen ein Maximum aufweist in der Richtung senkrecht zum elektrischen Vektor. Die Rechnung liefert bei Annahme der Debyeschen Intensitätsverteilung der Streustrahlung die Verteilungskurve $n = \text{const} \times (1 + \cos^2 \varphi)$, die in die Fig. 4 eingezeichnet ist. Die Abweichungen von dieser Kurve liegen innerhalb der Fehlergrenzen der statistischen Methode.

Die experimentell gefundene Emissionsverteilung der Streuelektronen in bezug auf den elektrischen Vektor kann also befriedigend dargestellt werden, wenn die Gültigkeit des Impulserhaltungssatzes für den Elementarprozeß verständlich gemacht wird. Dies scheint ja nach den schon vorliegenden Ansätzen von Dirac[3]) in der Tat der neuen Quantenmechanik zu gelingen.

1) Mit der genauen rechnerischen Behandlung dieser Frage befaßt sich eine Arbeit von G. Beck, Zeitschr. f. Phys. **38**, 144. 1926.
2) Zeitschr. f. Phys. **27**, 385, 1926.
3) Dirac, Proc. Roy. Soc. A. 111, 405, 1926.

### Diskussion.

Herr Wigand: Ich möchte fragen, ob der Herr Vortragende etwas aussagen kann über den Einfluß der Wellenlänge auf diesen Richtungseffekt bei den Luftgasen. Welche Verhältnisse sind zu erwarten, wenn man von der Röntgenstrahlung zu der wesentlich härteren Höhenstrahlung übergeht?

Herr Pringsheim: Beim selektiven Photoeffekt an Metallen ist es nicht, wie Herr Kirchner angedeutet zu haben scheint, Elster und Geitel oder Pohl und mir gelungen eine Vorzugsrichtung in der Emission der Elektronen parallel zum elektrischen Vektor nachzuweisen, sondern allein das Auftreten eines Maximums in der Zahl der Elektronen, wenn der elektrische Lichtvektor eine Komponente senkrecht zur Metallfläche besitzt.

Herr Kirchner: Bezüglich der Frage von Herrn Wigand kann auf die entsprechenden Stellen des Textes verwiesen werden, die wegen Zeitmangels im Vortrag weggelassen wurden. Ob die Extrapolation auf Höhenstrahlung erlaubt ist, ist natürlich sehr fraglich.

Herrn Pringsheim möchte ich antworten, daß mein Schluß — „der photoelektrische Effekt tritt in Richtung des elektrischen Vektors stärker auf, als in der Richtung senkrecht dazu" — durch die fraglichen optischen Versuche doch wohl ziemlich nahegelegt wird.

## Arthur Korn (Berlin), Neue Fortschritte mechanischer Theorien in Physik und Chemie.

Die Ansprüche, welche an eine mechanische Theorie gestellt werden, sind im allgemeinen größer, als die Ansprüche, welche man an Theorien mit nicht mechanischen Hypothesen stellt. Wenn irgendwelche Erscheinungen lediglich als Bewegungserscheinungen ein und derselben Materie dargestellt werden sollen, muß man mit einem mechanischen Grundprinzip und Anfangsbedingungen zu einer Anfangszeit auskommen. In früherer Zeit war man noch anspruchsvoller, indem als mechanisches Grundprinzip unweigerlich das Grundprinzip der klassischen Mechanik gefordert wurde, das wir als Prinzip von D'Alembert oder Prinzip der kleinsten Aktion oder anders bezeichnen mögen. Eine solche starre Forderung ist zweifellos unberechtigt. Das Prinzip der klassischen Mechanik ist induktiv aus der Untersuchung von Bewegungen gewonnen, deren Geschwindigkeiten unterhalb

gewisser Grenzen liegen, eventuell aus der Untersuchung von Schwingungen, deren Schwingungsdauern oberhalb einer gewissen Grenze liegen. Es wäre ganz unwissenschaftlich, ein solches Prinzip von vornherein auf Bewegungen beliebiger Geschwindigkeiten, auf Schwingungen beliebig kleiner Schwingungsdauer auszudehnen. Vielmehr ist das klassische Prinzip der Mechanik als ein Näherungsprinzip zu betrachten, das sehr wohl gewisser Korrekturen fähig sein kann, wenn man mit den Geschwindigkeiten gewisse Grenzen überschreitet, mit Schwingungsdauern unterhalb einer gewissen Grenze herabgeht.

Für eine mechanische Theorie der elektrischen Erscheinungen ist dies von Bedeutung, weil man sich zweifellos — wenn man elektrische Erscheinungen überhaupt als Bewegungserscheinungen deuten will — ein elektromagnetisches Feld nur durch Schwingungen außerordentlich kleiner Schwingungsdauer hervorgebracht denken kann, nach meinen Ideen so, daß die Geschwindigkeiten in einem elektromagnetischen Felde von der Form sind:

$$u = u_0 + u_1 \cos \frac{t}{T} 2\pi + u_2 \sin \frac{t}{T} 2\pi, \cdots$$

Die $u_0, v_0, w_0$ sind die sichtbaren Geschwindigkeiten, $u_1, v_1, w_1$ sind den Maxwell-Hertzschen $X, Y, Z$ und $u_2, v_2, w_2$ sind den Maxwell-Hertzschen $L, M, N$ proportional. Auch wenn man im übrigen nicht den mechanischen Theorien zustimmt, ist diese Vorstellung über die elektromagnetischen Erscheinungen für die Anschauung außerordentlich nützlich, und niemand, der sich einmal in diese anschaulichen Ideen eingelebt hat, wird dieselben wieder entbehren wollen. Bei Verfolgung der mechanischen Grundideen kommt man nun zu der unabweisbaren Forderung, daß solche Schwingungen von so kleiner Schwingungsdauer, welche gegen alle bekannten Schwingungsdauern klein sein müssen, ein gewisses Beharrungsvermögen haben, und dieses Beharrungsvermögen, welches zum Beispiel darin zum Ausdruck kommt, daß elektrische Teilchen, welche ja als pulsierende Teilchen von so kleiner Schwingungsdauer aufzufassen sind, ihre elektrische Masse stets unverändert erhalten, und in der klassischen Mechanik kein Analogon hat, muß in dem erweiterten mechanischen Grundprinzip enthalten sein.

Ich möchte nun heute nicht auf die Formel für das erweiterte, mechanische Grundgesetz, das für gewöhnliche Geschwindigkeiten und gewöhnliche Schwingungsdauern mit dem Grundgesetz der klassischen Mechanik zusammenfällt, eingehen; sie muß implizite die Forderung enthalten, daß für Schwingungen ein um so größeres Beharrungsvermögen besteht, je kleiner die Schwingungsdauer ist, ein Prinzip der Individualität, welches der klassischen Mechanik fremd ist. Ich möchte aber von diesem Prinzip aus die Brücke zur Quantentheorie schlagen. Für die elektromagnetischen Erscheinungen haben wir ja hier das Resultat, das man in die klassische Mechanik nicht einordnen könnte, daß ein schwingendes Teilchen, das nach Art eines ruhenden elektrischen Teilchens Pulsationen ausführt, keine Strahlungen aussendet, bzw. Strahlungen von so geringer Energie, daß sich die elektrische Masse des Teilchens mit der Zeit unmerklich verändert.

Ich bin nun weiter gegangen und habe auch die Bahnen, welche die negativen Teilchen im Atom um den Atomkern beschreiben müssen, als durch Schwingungserscheinungen bedingt und durch scheinbare Fernkräfte erzwungen angenommen, welche die schwingenden Gebilde durch ein Zwischenmedium hindurch aufeinander ausüben. Die stabilen Bahnen der negativen Teilchen werden gleichfalls nach dem genannten Prinzip, da es sich um Schwingungen ganz außerordentlich kleiner Schwingungsdauer handelt, zu Strahlungen keinen Anlaß geben. Nur, wenn diese stabilen Bahnen gestört werden, wie dies ja infolge der ungeordneten, der Temperatur entsprechenden Bewegung der Atome eintreten kann, werden die stabilen Bahnen der negativen Teilchen ein wenig verändert, die Teilchen beschreiben Bahnen, welche um die stabilen Bahnen schwingen, und hierdurch möchte ich die Spektra erklären, die Röntgenspektra durch Störungen der dem Kern näheren Bahnen, die sichtbaren Spektra durch Störungen etwas entfernterer Bahnen. Trotz der Verwandtschaft mit der Bohrschen Theorie ist doch ein wesentlicher Unterschied vorhanden: Bei der Bohrschen Theorie sind die möglichen Bahnen der negativen Teilchen durch Quantenbedingungen bestimmt, und die Strahlung entsteht dadurch, daß ein Teilchen aus einer Bahn stoßartig von einer möglichen Bahn in eine andere geworfen wird. Bei meinen Vorstellungen bleibt jedes Teilchen an seine stabile Bahn insofern gebunden, als es sich nur wenig, auch bei Störungen, aus derselben entfernt, und die Strahlungen entstehen dadurch, daß das Teilchen ein wenig durch eine Störung aus seiner stabilen Bahn abgelenkt wird und die gestörte Bahn Schwingungen um die stabile Bahn ausführt.

Die Theorie der Röntgenspektra ist dabei wieder am einfachsten, indem man für die scheinbaren Fernkräfte, welche die entsprechenden stabilen Bahnen aufrecht erhalten, die Coulombschen Kräfte heranziehen kann, entsprechend den charakteristischen Pulsationen der elektrischen Teilchen; für die sichtbaren Spektra

welche Störungen entfernterer Bahnen entsprechen, werden die Erklärungen wesentlich schwieriger, da hier bereits mit Einflüssen der Kompressibilität des Zwischenmediums zu rechnen ist und aus diesem Grunde die scheinbaren Fernkräfte wesentlich komplizierter ausfallen, als die Coulombschen Kräfte. Nur für ganz einfache Spektra, wie von Wasserstoff und Helium, kann man sich hier bisher einigermaßen einfache Annahmen zurechtlegen, im übrigen kann man hier Theorien von besonderer formaler Einfachheit nicht erwarten, wenn hier eine gewisse Ordnung geschaffen wird.

Wie die stabilen Bahnen der negativen Teilchen bei ihren Umläufen strahlungsfrei sein müssen, solange sie nicht gestört werden, so kann auch im allgemeinen aus dem Innern des Atomkernes keine Strahlung austreten, obwohl in demselben starke scheinbare Fernkräfte wirksam sein müssen, um das Atom zusammenzuhalten und gegen das Eindringen fremder Teilchen zu schützen. Die Frage nach den scheinbaren Fernkräften, welche die Atome zusammenhalten, taucht für jeden, der nach mechanischen Theorien der Konstitution der chemischen Atome sucht, im unmittelbaren Zusammenhang mit der Theorie der Spektra auf. Während zweifellos die stabilen Bahnen der negativen Teilchen, deren Störungen zu den Röntgenspektren Anlaß geben, noch genügend weit vom Atomkern entfernt sind, daß man die Coulombschen Kräfte als für die Bahnen maßgebend ansehen kann, ist es ausgeschlossen, daß dieselben Coulombschen Kräfte den Atomkern zusammenhalten können, der doch nicht aus einem einheitlichen Teilchen, das gewissermaßen als starr anzunehmen wäre, bestehen kann, sondern selbst eine sehr mannigfaltige Zusammensetzung haben muß.

Wenn auch der Atomkern aus Teilchen zusammengesetzt sein muß, welche nach außen hin, wie gravitierende bzw. elektrische Teilchen, nach dem Newtonschen bzw. Coulombschen Gesetze wirken, müssen im Atomkern zu diesen scheinbaren Fernkräften andere hinzukommen, welche überwiegen. Ich hatte mir nun die Aufgabe gestellt: Wenn ein Atomkern aus *a*-Teilchen, welche nach außen wie gravitierende Teilchen, aus *b*-Teilchen, welche nach außen wie negativ elektrische Teilchen, und aus *c*-Teilchen, welche nach außen wie negativ elektrische Teilchen wirken, zusammengesetzt sind, wie müssen wir die scheinbaren, im Atomkern überwiegenden Fernkräfte annehmen, damit stabile Konstellationen (*a*, *b*, *c*) möglich seien? Da stellt sich nun heraus, daß diese überwiegenden scheinbaren Fernkräfte im Atome folgendermaßen beschaffen sein müssen:

Zwischen gravitierenden Teilchen muß Abstoßung stattfinden, ebenso zwischen allen elektrischen Teilchen unter sich, dagegen muß Anziehung zwischen gravitierenden und elektrischen Teilchen stattfinden, nach einem Gesetz, welches dieselbe Form, wie das Newtonsche und Coulombsche Gesetz, hat, aber mit einem Absorptionsfaktor behaftet ist, der einmal davon Rechenschaft geben muß, daß in weiteren Entfernungen diese scheinbaren Fernkräfte anderen Fernkräften weichen, und auch für die Abstoßung zwischen gravitierenden Teilchen andere Porportionalitätsfaktoren ergibt, wenn sich die Anzahl der im Atomkern vorhandenen gravitierenden Teilchen erheblich vermehrt.

Auf dieser Grundlage ist mir bei geeignet zahlenmäßig gewählten Anziehungen und Abstoßungen zwischen gravitierenden Teilchen und elektrischen Teilchen im Atomkerne gelungen, für alle Atome Konstellationen von solcher Art zu finden[1]), daß die Konstellationen stabil sind und die Atome nach außen alle wesentlichen durch die Erfahrung gegebenen Eigenschaften zeigen.

Alle diese im Atomkern sich abspielenden Erscheinungen sind frei von Strahlungen; erhebliche Strahlungen könnten eintreten, wenn durch ein gewaltsames Eindringen von außen gravitierende oder elektrische Teilchen das Atom zertrümmerten. Das müßte aber mit ganz außerordentlich großen Geschwindigkeiten geschehen, da sich die Atome gegen das Eindringen fremder Teilchen, wie gesagt, mit ziemlich starken, scheinbaren Fernkräften verteidigen.

In jedem Falle gewähren diese Vorstellungen eine einigermaßen befriedigende Anschauung, die sicherlich auch heuristisch von Wert werden kann, und ich hoffe, in nicht langer Zeit die Brücke, die sich zwischen diesen Anschauungen und der Quantentheorie ergibt, weiter zu verfolgen, so daß voraussichtlich einmal die Konflikte mit den Folgerungen der Quantentheorie ausgeglichen werden können.

1) A. Korn, Die Konstitutionen der chemischen Atome (Verlag von G. Siemens, Berlin, 1926).

---

**A. Wigand (Hohenheim-Stuttgart), Ladungsmessungen an natürlichem Nebel.** (Nach gemeinsam mit J. Wittenbecher ausgeführten Versuchen.)

Problem.

Man vermutete schon länger, daß die einzelnen Tröpfchen des natürlichen Nebels in der Nähe des Erdbodens hohe elektrische Ladungen besitzen. Aber direkte Ladungsmessungen

waren nicht ausgeführt worden, wohl weil sie wegen der geringen Beweglichkeit der Nebeltröpfchen schwierig sind und größere Laboratoriumshilfsmittel erfordern.

Indirekt kam man zur Annahme hoher Nebelladung aus mehreren Gründen:

1. Der luftelektrische vertikale Leitungsstrom wird, da er normalerweise abwärts gerichtet ist, nahe der Erdoberfläche als negativer Elektrode positive Raumladung erzeugen; und wenn hier durch Nebelbildung und Ionenadsorption die Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen herabgesetzt wird, kann es zu beträchtlicher positiver Ionenstauung kommen (Geitel[1]).

2. Das luftelektrische Spannungsgefälle und die Raumladung haben im Bodennebel häufig übernormale Werte, so daß hohe Aufladung der Nebelteilchen zu vermuten ist; auch kommt gelegentlich im Nebel unternormales Spannungsgefälle und negative Raumladung vor, was auf hohe negative Nebelladung deutet. Ferner ist auch in der Regel das Spannungsgefälle in der Umgebung von Wolken durch deren Ladung erheblich gestört.

3. Die Stabilität der Wolken und des Nebels, die Tatsache, daß oft lange Zeit keine Vereinigung der Tröpfchen zum Ausregnen stattfindet, erklärt man (in Analogie zum Verhalten von Kolloiden durch hohe gleichsinnige Aufladung der einzelnen Tröpfchen (z. B. Schmauß[2])).

4. Aus den Messungen der Niederschlagsladung, besonders einzelner Regentropfen (Gschwend[3]), läßt sich errechnen, daß die einzelnen Elemente der Wolken und des Nebels mindestens einige Elementarladungen tragen müssen. —

Die Größenordnung der maximalen Ladung eines Nebeltröpfchens ergibt sich durch Überschlagsrechnungen folgendermaßen:

1. Aus der gemessenen Leitfähigkeit bei Nebel: Wir nehmen an, daß alle bei der Leitung beteiligten Ionen Nebeltröpfchen sind. Als kleinste Werte der Leitfähigkeit bei Nebel wurden in Potsdam (nach Markgraf[4]) gefunden: $\lambda_+ = 2 \cdot 10^{-6}$ und $\lambda_- = 1 \cdot 10^{-6}$ ESE/sec. Die mittlere Tröpfchenzahl im cm³ kann (nach A. Wegener[5]) $n = 500$ gesetzt werden. Die Beweglichkeit $v$ in cm/sec im Felde 1 Volt/cm berechnen wir nach dem Stokes-Kirchhoffschen Gesetze für die Geschwindigkeit kraftgetriebener Teilchen in Luft:

$$v = \frac{xe}{6\pi\mu r \cdot 300} = 5 \cdot 10^{-7} \cdot x.$$

$x$ sei die Zahl der Elementarladungen des Ions, $e = 4{,}77 \cdot 10^{-10}$ ESE die Größe der Elementarladung, $r = 10^{-3}$ cm der mittlere Tropfenradius (nach zahlreichen früheren und auch nach unseren, in Tabelle I u. II aufgeführten Messungen), $\mu = 17{,}3 \cdot 10^{-5}$ der Reibungskoeffizient der Luft. Der Zusammenhang der Leitfähigkeit $\lambda$ mit Ionenzahl $n$, Ionenladung $xe$ und Beweglichkeit $v$ ist gegeben durch:

$$\lambda = n \cdot xe \cdot v = 5 \cdot 10^{-7} \cdot x^2 \cdot n \cdot e.$$

Daraus folgt:

$$x = \sqrt{\frac{10^7 \lambda}{5ne}}.$$

Nimmt man nur Ionen des einen Vorzeichens als vorhanden an, so wird die Zahl der Elementarladungen pro Tröpfchen mit

$$\lambda_+ = 2 \cdot 10^{-6} \qquad x = 4000,$$
$$\lambda_- = 1 \cdot 10^{-6} \qquad x = 2800.$$

Nach dieser allerdings nur ganz rohen Annäherung wären maximal einige Tausend Elementarladungen pro Nebeltröpfchen zu erwarten.

2. Bei der Aufladung eines Nebelteilchens in ionisierter Luft werden die durch die Wärmebewegung dem Nebelteilchen zuwandernden gleichnamigen Ionen mit zunehmender Aufladung des Nebelteilchens schließlich von diesem abgestoßen, so daß sich im Gleichgewicht ein maximaler Grenzwert der Teilchenladung ausbilden muß. Nach theoretischen und experimentellen Untersuchungen von Arendt und Kallmann[1]) über diesen Vorgang ergibt sich aus dem gefundenen Zusammenhange zwischen maximaler Aufladung $x$, Nebelteilchenradius $r$ und Ionendichte als angenähert auch für die Verhältnisse des natürlichen Nebels gültige Beziehung:

$x = 10^6 \cdot r$, also mit $r = 10^{-3}$ cm $\qquad x = 1000.$

Auch hiernach ist als maximale Zahl der Elementarladungen pro Nebeltröpfchen die Größenordnung 1000 zu erwarten.

Unsere Ladungsmessungen an natürlichem Nebel hatten direkte Bestimmungen der Teilchenladung zum Ziel.

## Meßverfahren.

Die naheliegende Verwendung eines Schwebekondensators zur Bestimmung der Ladung ein-

1) H. Geitel, Physik. Zeitschr. **17**, 455, 1916.
2) A. Schmauß, Met. Zeitschr. **37**, 1, 1920; **40**, 83, 1923.
3) P. Gschwend, Jahrb. d. Rad. u. Elektr. **17**, 62, 1920.
4) H. Markgrat, Met. Zeitschr. **41**, 165, 1924.
5) A. Wegener, Thermodynamik der Atmosphäre, S. 263, 1911.

1) P. Arendt u. H. Kallmann, Zeitschr. f. Phys. **35**, 421, 1926.

zelner natürlicher Nebeltröpfchen haben wir zunächst zurückgestellt, um zur ersten quantitativen Orientierung die an einen Kondensator abgegebene mittlere Ladung einer größeren Anzahl gleichnamig geladener Nebeltröpfchen und gleichzeitig zur Ermittelung der Tropfenzahl die entladene Wassermenge sowie den Tropfenradius zu bestimmen.

Wegen der geringen Beweglichkeit der Nebelteilchen ($v = 5 \cdot 10^{-7} \cdot x$ cm/sec im Felde 1 Volt/cm) mußte im Entladungskondensator große Feldstärke herrschen. Und zur zuverlässigen Wägung der entladenen Nebelwassermenge war ein großes Nebelluftvolumen erforderlich.

Die hiernach durch verschiedene Stadien hindurch entwickelte Versuchsanordnung zur Ladungsmessung, wie sie auf dem flachen Dach des Physikalischen Instituts in Halle neben dem Turm aufgestellt war, zeigt die Figur: Links ein dem Nebel frei zugänglicher Plattenkondensator mit meist 15 mm Abstand der Kreisplatten, isoliert aufgehängt und gestützt mit Natriumgetrockneten Ebonit- und Bernstein-Isolatoren. Auch für die sonstigen Isolierstellen der Versuchsanordnung war wegen der Nebelfeuchtigkeit intensive Trocknung durch Natrium und Heizung erforderlich. An die obere Platte von 383 mm Durchmesser wurde als Kondensatorfeld eine konstante Spannung von + 480 Volt angelegt, zu deren Konstanzkontrolle das rechts aufgestellte Wulfsche Zweifaden-Elektrometer diente. Die untere Platte („Meßplatte") von 277 mm Durchmesser war zum Auffangen der Nebeltröpfchen mit einem abnehmbaren Blatt Filtrierpapier bedeckt und mit dem links aufgestellten Wulfschen Einfaden-Elektrometer verbunden, das durch ± 320 Volt Hilfsspannung an den Schneiden auf eine Empfindlichkeit von 0,05 Volt pro Skalenteil gebracht werden konnte. Zum Schutz gegen Erdfeldinfluenz und Zuwanderung von Ladungen, die nicht auf das Auffangepapier gelangen, war die Meßplatte von unten mit einer oben offenen, geerdeten Blechkapsel und die Leitung zum Elektrometer mit geerdetem Metallrohr umgeben. Bei Anlegung des Kondensatorfeldes an die obere Platte zu Beginn des Versuchs war die Meßplatte noch geerdet. Nach sofortiger Aufhebung dieser Erdung konnte man dann die der Meßplatte im Lauf von mehreren Minuten mit den Nebeltröpfchen zuwandernde Ladung am Ausschlag des Einfaden-Elektrometers messen. Die Kapazität des Systems Meßplatte plus Leitung plus Elektrometer wurde mit einem Harms-Kondensator bestimmt; sie betrug 84,3 cm bei dem meist verwendeten Plattenabstand von 15 mm. Die Richtung des Elektrometerausschlags ergab das Vorzeichen der zugeführten Nebelladung.

Die Wassermenge der Nebeltröpfchen, die während einer Ladungsmessung auf die Meßplatte zugewandert waren, ließ sich aus der Gewichtszunahme des aufgelegten Filtrierpapiers bestimmen, nachdem dieses vorher längere Zeit ohne Feld im Kondensator bis zur Feuchtigkeitssättigung der Nebelluft ausgesetzt worden war. Dieser Sättigungszustand, bei dem sich der Feuchtigkeitsgehalt des Papiers mit dem der

Luft ins Gleichgewicht gesetzt hat, wurde durch mehrere Kontrollwägungen auf Gewichtskonstanz des Papiers geprüft. Auch wenn die Papierwägungen eine geringe, aber gleichmäßig lineare zeitliche Gewichtszunahme ergeben hatten, konnte mit rechnerischer Berücksichtigung dieses Ganges eine Nebelwasserbestimmung mit Ladungsmessung ausgeführt werden. Zur Wägung wurde das Papier aufgerollt und in ein leichtes verschließbares Rohr gebracht, während die Meßplatte inzwischen mit einem Schutz-Filtrierpapier bedeckt war.

Die Bestimmung des Tropfenradius geschah gleichzeitig mit der Ladungsmessung aus den Radien von Beugungsringen („Kränzen"). Dazu wurde ein parallelstrahliger, elektrischer Scheinwerfer und ein Pendelquadrant benutzt. Der Nebel war meist so homogen (d. h. von gleicher Tropfengröße), daß die Kränze auch der 2. Ordnung scharf erschienen und die Radien der roten Kränze 1. und 2. Ordnung gemessen werden konnten. Diese schon von Fraunhofer benutzte Methode zur Bestimmung der Teilchengröße liefert nach neueren Untersuchungen von Mierdel[1]), Mecke[2]) und Köhler[3]) zuverlässige Werte, was auch durch unsere Messungen bestätigt wurde; denn die Kränze 1. und 2. Ordnung führten durchweg innerhalb der Beobachtungsfehler zu demselben Tropfenradius.

Aus den Messungen der Wassermenge und des Tropfenradius ergab sich dann die jeweilige Anzahl der entladenen Nebeltröpfchen, und mit der gleichzeitig gemessenen Nebelladung die mittlere Ladung des einzelnen Nebeltröpfchens. Die hohe, von oben nach unten gerichtete Kondensatorfeldstärke von 320 Volt/cm läßt erwarten, daß nur positive Nebeltröpfchen und keine negativen der Meßplatte zugeführt wurden, was bei Windstille und schwachem Wind zweifellos der Fall war; denn zahlreiche Versuche ohne Kondensatorfeld, die zur Kontrolle der Papiersättigung angestellt wurden, ergaben keine Aufladung der Meßplatte, also keine Zuwanderung von geladenen Nebeltröpfchen. Die Beteiligung eventuell zugewanderter ungeladener Nebeltröpfchen ist durch das angewendete Verfahren der Papierwägung ausgeschaltet. Bei einigen Versuchen mit stärkerem Wind ohne Kondensatorfeld wurden jedoch der Meßplatte geladene Nebeltröpfchen zugeführt; denn es zeigte sich ein Ladungsüberschuß des einen Vorzeichens. Hierbei fand also durch Wind und Wärmebewegung eine Advektion von geladenen Nebelteilchen zur Meßplatte statt. In einigen Fällen bei lebhaftem Wind war diese Advektion sogar so beträchtlich, daß auch bei angelegtem Kondensatorfeld hochgeladene Nebelteilchen gegen die Feldrichtung auf die untere Kondensatorplatte getrieben wurden. Daher stellt die nach unserem Verfahren bei Wind gemessene mittlere Tröpfchenladung nur einen unteren Grenzwert dar, der vom wirklichen Ladungswert noch übertroffen werden kann. Daß neben den Nebelionen auch noch leichtbewegliche Luftionen vorhanden seien, die das Resultat merklich beeinflussen könnten, ist unwahrscheinlich.

Über die Meßgenauigkeit ist zu sagen, daß der mittlere Fehler beträgt

| | | |
|---|---|---|
| für die Ladungsmessung | . . . . | 5 Proz. |
| „ „ Wasserwägung | . . . . | 10 „ |
| „ „ Messung des Tropfenradius | | 5 „ . |

Die mittlere Ladung des Einzeltröpfchens dürfte daher auf 30 Proz. genau bestimmt sein.

Gleichzeitig mit den Nebelladungsmessungen ist von uns auch das luftelektrische Spannungsgefälle im Nebel nach absoluter Größe und Vorzeichen beobachtet sowie die Nebeldichte nach der Sichtweite geschätzt worden. Außerdem wurden zur meteorologischen Charakterisierung der Art des Nebels die erforderlichen Feststellungen gemacht. Wenn sich während der Versuchsdauer das Wetter merklich änderte durch Änderung der Bewölkung, der Nebeldichte oder des Windes, oder wenn die Homogenität des Nebels deutlich abnahm, wurden solche Versuche als unbrauchbar ausgeschieden.

## Ergebnisse.

Die mit Feld im Kondensator ausgeführten Versuche (Tabelle I) zeigen, daß im Nebel Teilchen mit hoher positiver Aufladung von mindestens 58 bis 1719 Elementarladungen pro Tröpfchen vorhanden waren. Die niederen Werte von 58 bis 308 sind in zyklonalem Mischungsnebel, die höheren von 346 bis 1719 in antizyklonalem Strahlungsnebel gefunden worden. In solchem Strahlungsnebel von vielstündigem Alter wurde einmal auch überwiegende negative Tröpfchenladung von mindestens 2222 Elementarladungen gemessen.

Die Advektionsversuche ohne Kondensatorfeld (Tabelle II) sagen qualitativ aus, daß in antizyklonalem Strahlungsnebel die positive Ladung der Nebeltröpfchen überwog. In einem Falle von zyklonalem Mischungsnebel wurde bei solchen Versuchen außer positivem Ladungsüberschuß auch kurz zuvor ein Über-

1) F. Mierdel, Beitr. z. Physik d. fr. Atm. **7**, 95, 1918.
2) R. Mecke, Ann. d. Phys. **65**, 257, 1921.
3) H. Köhler, Medd. fr. Stat. Met.-Hydr. Anst. **2**, Nr. 5, Stockholm 1925; Met. Zeitschr. **43**, 111, 1926.

Tabelle I.

| Versuch Nr. | Spannungszunahme der Meßplatte Volt | Wassermenge mg | Tröpfchenradius cm | Tröpfchenanzahl | Elektrizitätsmenge pro Tröpfchen ESE | Zahl der Elementarladungen pro Tröpfchen | Spannungsgefälle Volt/m | Wind | Art des Nebels | Bemerkungen |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | + 0,430 | 18,0 | $0{,}995 \cdot 10^{-3}$ | $4{,}36 \cdot 10^{6}$ | $+ 27{,}7 \cdot 10^{-9}$ | + 58 | + 212 | mäßig | zykl. Mischungsnebel | innerhalb 5 Stunden |
| 2 | + 1,425 | 26,5 | 0,995 | 6,41 | + 62,5 | + 131 | + 418 | | | |
| 3 | + 2,195 | 21,5 | 0,995 | 5,20 | + 118 | + 249 | + 414 | | | |
| 4 | + 0,884 | 7,0 | 0,995 | 1,69 | + 147 | + 308 | — | | | |
| 5 | + 3,50 | 7,7 | 0,675 | 6,00 | + 164 | + 346 | + 80,5 | schwach | antizykl. Strahlungsnebel | Versuch 9 5 St. nach Versuch 8 |
| 6 | + 2,81 | 12,0 | 1,061 | 2,40 | + 329 | + 690 | — | mäßig | | |
| 7 | + 7,15 | 28,0 | 1,046 | 5,84 | + 344 | + 720 | + 323 | schwach | | |
| 8 | + 1,39 | 3,0 | 1,191 | 0,423 | + 820 | + 1719 | — | mäßig | | |
| 9 | — 1,20 | 2,0 | 1,191 | 0,282 | — 1060 | — 2222 | + 8,0 | kräftig | | |

Tabelle II.

| Versuch Nr. | Spannungszunahme der Meßplatte Volt | Wassermenge mg | Tröpfchenradius cm | Tröpfchenanzahl | Elektrizitätsmenge pro Tröpfchen ESE | Zahl der Elementarladungen pro Tröpfchen | Spannungsgefälle Volt/m | Wind | Art des Nebels | Bemerkungen |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | + 0,023 | 37,0 | $1{,}414 \cdot 10^{-3}$ | $3{,}12 \cdot 10^{8}$ | $+ 2{,}07 \cdot 10^{-9}$ | + 4 | + 86 | mäßig | antizykl. Strahlungsnebel, nässend | innerhalb 4 Stunden |
| 2 | + 0,057 | 28,2 | 1,414 | 2,38 | + 6,72 | + 14 | + 121 | | | |
| 3 | + 0,182 | 30,0 | 1,414 | 2,53 | + 20,2 | + 42 | + 183 | | | |
| 4 | + 0,315 | 12,0 | 0,967 | 3,17 | + 27,9 | + 58 | + 180 | kräftig | antizykl. Strahlungsnebel | — |
| 5 | + 0,288 | 6,3 | 0,967 | 1,66 | + 48,7 | + 102 | — | | | |
| 6 | — 0,109 | 25,6 | 1,414 | 2,16 | — 14,2 | — 30 | + 100 | mäßig | zykl. Mischungsnebel | innerhalb 4 Stunden |
| 7 | + 0,064 | 7,9 | 1,414 | 0,667 | + 27,0 | + 57 | + 121 | | | |

Tabelle III.

| Versuch Nr. | Aufladung d. oberen Kondensatorplatte | Spannungszunahme der Meßplatte Volt | Wind | Art des Nebels | Bemerkungen |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | negativ | + 0.09 | kräftig | zykl. Mischungsnebel, | innerhalb 1 Stunde |
| 2 | positiv | + 1,17 | | nässend. Schwaden | |
| 3 | positiv | + 10,57 | kräftig, böig | zykl. Mischungsnebel. | innerhalb 1 Stunde |
| 4 | " | + 2,89 | | nässend | |
| 5 | " | — 0.474 | | | |
| 6 | " | — 0,281 | | | |
| 7 | positiv | + 0.465 | kräftig, stark böig | zykl. Mischungsnebel, | innerhalb 1 Stunde |
| 8 | negativ | — 2.325 | | trocken | |

wiegen der negativen Nebelladung gemessen. Die so gefundenen Ladungsbeträge pro Tröpfchen sind wohl wesentlich kleiner als die wirklichen, weil durch die Advektion gleichzeitig Nebelteilchen mit positiver und negativer Ladung an die Meßplatte gelangen und daher nur der Ladungsüberschuß zur Messung kommt.

Das Vorhandensein von sowohl positiv wie auch negativ hoch geladenen Tröpfchen in demselben zyklonalen Mischungsnebel, wobei schwadenweise bald das eine und bald das andere Vorzeichen überwiegt, zeigt qualitativ ferner eine Anzahl von Versuchen mit Kondensatorfeld, die wir ohne ausreichende Bestimmung der Tröpfchenzahl ausgeführt haben (Tabelle III). Dabei wurde auch die Feldrichtung im Kondensator variiert, im Gegensatz zu den Versuchen der Tabelle I, für die das Feld unverändert von oben nach unten gerichtet war.

Ein Zusammenhang zwischen Nebeltröpfchenladung und Spannungsgefälle im Nebel besteht nach unseren Beobachtungen zweifellos. Zur Aufdeckung strengerer Gesetzmäßigkeiten müßte man aber die freie Raumladung und ihre vertikale Verteilung bis über die obere Nebelgrenze hinaus kennen, wozu unsere Tröpfchenladungsmessungen ohne zahlenmäßige Bestimmung der Nebeldichte nicht geeignet sind. Jedoch zeigt sich besonders bei zeitlich einander naheliegenden Versuchen ein gleichsinniger Gang des Spannungsgefälles und der positiven Tröpfchenladung; und diese Werte des Spannungsgefälles bei Nebel mit großer positiver Tröpfchenladung sind meist übernormal, da als normaler Mittelwert etwa 100 bis 150 Volt/m gilt. Übereinstimmend damit ist das Spannungsgefälle bei Versuch 9 der Tabelle I mit überwiegender hoher negativer Tröpfchenladung auf den abnorm kleinen Wert von + 8 Volt/m hinabgedrückt. Auch die übrigen kleinen Werte des Spannungsgefälles von 100 Volt/m und darunter in den Tabellen I und II sind wohl durch das gleichzeitige Vorhandensein von zahlreichen hoch negativ geladenen Tröpfchen neben den positiven bedingt.

### Diskussion.

Herr Seeliger: Ich möchte fragen, ob Sie sich überlegt haben, wie die von Ihnen beobachteten merkwürdig hohen Grenzladungen zusammenstimmen mit den Theorien der Adsorption von Riecke und Ebert. Denn im Unterschied z. B. zu den Verhältnissen in Elektrofiltern hat man hier doch eine Aufladung von Tröpfchen nicht in einer unipolaren Ionenwolke, sondern in einer Wolke von recht geringer totaler Raumladung.

Herr Wigand: Durch die Ionenstauung vor der Erdoberfläche als negativer Elektrode können in der untersten Luftschicht positive Raumladungen auftreten, und zwar besonders hohe, wenn die Ionenbeweglichkeit im Nebel sehr gering wird.

## BESPRECHUNGEN.

**S. Dushman, Hochvakuumtechnik.** (Deutsch von R. G. Berthold u. E. Reimann.) 298 S. mit 110 Abb. im Text und 52 Tabellen. Berlin, J. Springer. 1926. Gebunden M. 22.50.

Es ist ein ganz vorzügliches Buch, das uns die Übersetzer in dankenswerter Weise hier bequem zugänglich gemacht haben. Es enthält, in der deutschen Ausgabe ergänzt durch einige Zusätze (die hauptsächlich deutsche Arbeiten betreffen), eine Zusammenfassung der im Research Laboratory der Gen. Electr. Comp. seit langem und mit großen Mitteln gesammelten Erfahrungen und macht nun das oft recht mühsame Studium der Originalarbeiten überflüssig. Zur Einführung werden im ersten Kapitel schön und klar die notwendigen Hilfsmittel aus der kinetischen Gas-

theorie entwickelt. Die beiden folgenden Kapitel beschäftigen sich mit der eingehenden Behandlung der Hochvakuumapparaturen, d. h. mit den Pumpen und Manometern, deren Theorie und Anwendung in einer für alle Zwecke genügenden Ausführlichkeit besprochen werden. Das vierte Kapitel enthält die Adsorption und Absorption von Gasen hauptsächlich an Holzkohle und Palladium, dann auch an Gläsern und Metallflächen; hier wäre bei der sonst so vollständigen Berücksichtigung der Literatur ein näheres Eingehen auf die Arbeiten des Züricher Instituts über Wasserdampfhäute auf Glaswänden und vielleicht auch eine Erwähnung der Absorptionserscheinungen an Kristallen wünschenswert gewesen. Das nächste Kapitel behandelt die chemische und elektrochemische Aufzehrung von Gasen, die nicht nur praktisch, sondern auch theoretisch von großem Interesse ist und bisher vielleicht das unübersichtlichste Kapitel der Gasentladungsphysik bildete. Es ist deshalb besonders zu begrüßen, daß hier nun endlich eine Zusammenfassung des ganzen Materials gegeben worden ist. Im letzten, sechsten Kapitel wird die Theorie der Kondensation, Verdampfung, Adsorption usw., oder besser allgemein gesagt die Theorie der Vorgänge in der Grenzschicht zwischen einem festen Körper und einem Gas bei kleinem Druck entwickelt. Ein sehr nützlicher Anhang faßt die wichtigsten Formeln und Konstanten zusammen; zu bedauern ist, daß dem ausgezeichneten Werk zum Schluß nicht noch ein ausführliches Register beigegeben wurde. R. Seeliger.

**Lise Meitner, Atomvorgänge und ihre Sichtbarmachung.** Vortrag gehalten in der Münchener chemischen Gesellschaft am 16. Juli 1925. 32 S. mit 12 Abbildungen. Stuttgart, Ferdinand Enke. Geh. M. 2.40.

In dem Vortrag werden die an radioaktiven Substanzen beobachteten Erscheinungen beschrieben, aus denen man unmittelbar Schlüsse auf einzelne Atomvorgänge ziehen kann: Magnetische Spektren von $\beta$-Strahlung und ihre Veränderung bei radioaktiver Umwandlung; Nebelkammeraufnahmen von $\alpha$- und $\beta$-Strahlen verschiedener Geschwindigkeit; Wasserstoffstrahlen aus $H_2$ und $N_2$.

Es ist ein besonderer Vorzug der Broschüre, daß die zur Veranschaulichung des Vorgetragenen verwendeten Diapositive in guten Reproduktionen beigefügt sind. Die Nebelkammeraufnahmen von $\alpha$-Strahlen und Wasserstoffstrahlen übertreffen an Schönheit und Anschaulichkeit sehr weit alles, was es bisher ähnliches gibt. Die Verfasserin sollte ihre schönsten Aufnahmen in irgendeiner Form als Diapositive für den Unterricht allgemein zugänglich machen. Harms.

**P. Eversheim, Wellenlängenmessungen des Lichtes im sichtbaren und unsichtbaren Spektralbereich.** Gr.-8°. IV u. 111 S., 28 Fig. Braunschweig, Fr. Vieweg & Sohn. 1926. M. 7.—.

Das Buch enthält zunächst eine kurze Darstellung des ersten Rowlandschen Systems der Wellenlängennormalien und der späteren Korrektionen. Während dann die Michelsonsche Anordnung zur Messung der Primärnormalen, die sich in anderen Darstellungen deutscher Sprache findet, nur ganz kurz behandelt wird, erfahren die späteren Arbeiten von Benoit, Fabry und Pérot, die nach Wissen des Ref. bisher in der Literatur an leicht zugänglicher Stelle nicht zu finden waren, eine sehr eingehende Behandlung. Weiterhin findet sich eine ausführliche Darstellung der interferometrischen Methoden zur Festlegung der Wellenlängennormalien zweiter Ordnung mit Tabellen der Messungen verschiedener Autoren nebst einer Tafel der internationalen Wellenlängennormalen. Hieran schließen sich die vollständigen Tafeln auch der Normalien dritter Ordnung, so daß das Buch eine bequeme und vollständige Übersicht über die gesamten Wellenlängennormalien liefert. In Abschnitt V werden kurz die Arbeitsmethoden im ultravioletten und ultraroten Spektralbereich besprochen, während das letzte Kapitel den Röntgenspektren gewidmet ist. — Das Werk liefert dem Studierenden einen guten Einblick in die Probleme der Wellenlängenmessung und zeigt, mit welchen Methoden die sprichwörtliche Genauigkeit dieser Bestimmungen erzielt wird, es erspart aber vor allem auch dem Spektroskopiker, der die Normalien braucht, das Zurückgreifen auf die, meist ausländischen Originalarbeiten. G. Hansen.

**John W. T. Walsh, Photometry.** Gr. 8°. XXVII u. 505 S. mit 502 Fig. London, Constable & Company Ltd. 1926. Geb. sh. 40.—.

Die Darstellung, die sich auf die praktische Photometrie beschränkt und auf die Beleuchtungstechnik nur soweit eingeht, wie die Verfahren und Instrumente für die Messung von Lichtstärke, Lichtstrom, Beleuchtung und Flächenhelle in Frage kommen, ist im ganzen als wohl gelungen zu bezeichnen. Dem eigentlichen Gegenstande, für dessen Beurteilung dem Verfasser eine reiche Erfahrung durch seine Tätigkeit an dem National Laboratory zu Teddington zur Verfügung steht, sind ein kurzes geschichtliches Kapitel und eine Übersicht über die physikalischen und physiologischen Grundlagen vorausgeschickt. Darauf folgen die Lichteinheiten und ihre Maße. Der Wunsch, ein Maß von größerer Genauigkeit zu besitzen als die Flammenmaße gewähren, hat bekanntlich Amerika, England und Frankreich bewogen, als Einheit der Lichtstärke Sätze von Glühlampen zu benutzen, deren Konstanz durch Vergleichung untereinander gewährleistet werden soll. Für die Annahme des Verfassers, daß sich diese Maßnahme, deren Mangel in bezug auf die Definition zugegeben wird, in der Praxis bewährt habe, wird sich ein Beweis schwer bringen lassen. Man wird hier auch wohl auf die Dauer kaum über die Genauigkeit von 1 Proz. hinauskommen und kann den Fortschritt nur von der Herstellung einer genauern absoluten Einheit erwarten, wozu leider erst Ansätze vorliegen. Dabei sei bemerkt, daß der Verfasser in der Annahme irrt, daß die Physikalisch-Technische Reichsanstalt zur Kontrolle ihres absoluten Lichtmaßes, der Hefnerkerze, die Lummer-Kurlbaumsche Platineinheit benutzt.

Die Messung der Lichtstärke wird in drei Kapiteln behandelt, wovon die beiden ersten die Messung gleichfarbiger Lichtquellen in einer Richtung, sowie ihrer Verteilung und Gesamtstrahlung betreffen und das dritte die Photometrie verschiedenfarbiger Lampen enthält. Für das Flimmerverfahren kommen namentlich die in Amerika ausgeführten Arbeiten in Betracht; wo in jüngster Zeit mehr als in anderen Ländern nach dieser Richtung veröffentlicht worden ist. Es wäre wünschenswert, wenn auch von andern Stellen mehr über die Messung verschiedenfarbiger Lichtquellen

bekannt würde, da sie durch die neuere Entwicklung der Glühlampen sehr an Bedeutung gewonnen hat.

An die Spektralphotometrie und Kalorimetrie schließen sich die objektiven Beobachtungsmethoden: Bolometer, Thermosäule, Radiomikrometer, Selen- und Photozelle, sowie photographische Platte werden kurz behandelt. Darauf folgen die Messung der Beleuchtung, der Flächenhelle, der Reflexion und der Durchlässigkeit, sowie ein Abriß der Photometrie der Projektionsapparate und der Sterne. Den Schluß bildet die Ausrüstung eines photometrischen Laboratoriums. Ausgedehnte Literaturhinweise sind jedem Kapitel angefügt, und ein Anhang enthält die Zusammenstellung der Einheiten und Konstanten. Ein vollständiges Sachregister erleichtert das Nachschlagen. L. Holborn.

**W. Müller, Dynamik.** I. Band: Dynamik des Einzelkörpers. 160 S. mit 70 Figuren im Text. (Sammlung Göschen Nr. 902.) Berlin und Leipzig, Walter de Gruyter & Co. 1925. M. 1.25.

II. Band: Dynamik von Körpersystemen. 137 S. mit 51 Figuren im Text. (Sammlung Göschen Nr. 903.) Berlin und Leipzig, Walter de Gruyter & Co. 1925. M. 1.25.

Die beiden Bändchen enthalten eine für den Anfänger vielleicht etwas gar zu knappe, für den fortgeschritteneren Studierenden dagegen sehr zu empfehlende Darstellung der wichtigsten Dinge aus der Dynamik starrer Systeme. Im ersten Band wird nach einem einleitenden Abschnitt über die Kinematik des Punktes (Grundvektoren der Bewegung; Besondere Bewegungsformen) zunächst die Bewegung des Massenmittelpunktes (Dynamische Grundbegriffe; Freie Bewegung im Kraftfeld; Gebundene Bewegung des Punktes; Schwingungsbewegungen) und dann die vollständige Bewegung des starren Körpers (Dynamik des Massenpunktes im bewegten Raume; Allgemeine Dynamik des starren Körpers; Dynamik der Scheibenbewegung; Die allgemeine Drehbewegung des starren Körpers) behandelt, während sich der zweite Band in einen Abschnitt über das System und seine Kräfte (Grundbegriffe; Aufbau der Bewegungsgleichungen), einen Abschnitt über die analytischen Methoden der Systemdynamik (Das d'Alembertsche Prinzip; Technische Anwendungen; Plötzliche Bewegungsänderungen; Die Lagrangeschen Bewegungsgleichungen) sowie einen letzten Abschnitt mit prinzipiellen Betrachtungen (Variationsprinzipien; Die Hamilton-Jakobischen Gleichungen) gliedert. Leider fehlt ein Sachregister; auch wäre für den Studierenden eine gewisse Gliederung des recht reichhaltigen Literaturverzeichnisses erwünscht gewesen.

Harry Schmidt.

**B. Walter, Die physikalischen Grundlagen der medizinischen Röntgentechnik.** 333 Seiten. Braunschweig, Vieweg & Sohn. 1926. M. 14.—, geb. M. 16.—.

An Hand zahlreicher eigener Forschungsergebnisse gibt der Verfasser eine klare und leichtverständliche Darstellung der Eigenschaften und Wirkungen der Röntgenstrahlen, soweit es die Probleme der medizinischen Röntgentechnik angeht. Die Gasröhre und der Induktor sind eingehend besprochen, während die Coolidge-Röhre und der Transformator wenig berücksichtigt sind. Die Behandlung der einzelnen Fragen und technischen Schwierigkeiten, die bei der Verwendung der Röntgenstrahlen für die Diagnostik auftreten, ist sehr gut ausgearbeitet und erläutert. Die Tiefentherapie ist nicht ausführlich genug behandelt. Überhaupt ist dem modernen Betriebe gegenüber den überholten röntgentechnischen Dingen viel zu wenig Platz gewidmet. Doch bietet das Buch dem Praktiker in dem, was es bringt, eine Fülle wissenswerter Dinge. Die Literaturangabe ist spärlich. Albrecht.

**Otto Ruff, Anleitung zum chemischen Praktikum.** Für Studierende des Bergbaus und der technischen Physik und für Kandidaten des höheren Lehramts. IV u. 52 S. mit 11 Abbildungen. Leipzig, Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. 1926. M. 3.60.

Das Büchlein soll Anregungen zur praktischen Arbeit im chemischen Laboratorium und zu deren Ergänzung durch eigene Überlegungen geben. Da es für Studierende, die Chemie als Nebenfach gewählt haben, bestimmt ist, ist sein Aufbau ein anderer wie der der üblichen Lehrbücher der analytischen Chemie. Es gliedert sich in zwei Teile, in experimentelle und theoretische Grundlagen der Chemie, in dem in der Hauptsache nach dem periodischen System geordnet das Verhalten der einzelnen Elemente, daneben aber auch die Grundfragen der physikalischen Chemie abgehandelt werden, und in Beispiele praktischer Verwertung chemischen Wissens, die einiges aus der qualitativen, quantitativen und präparativen Chemie bringen.

O. Ruff hat es meisterhaft verstanden, die Grundlagen und die Haupttatsachen der Chemie in dem kleinen Werke so zu behandeln, daß es nicht nur geeignet ist, den Studierenden des Bergbaus, der technischen Physik und des höheren Lehramts zu dienen, sondern daß es auch alle die, die sich mit Chemie nebenbei zu beschäftigen haben — und das dürften wohl sämtliche Physiker sein — mit Benutzung eines Lehrbuches der Chemie voll und ganz befriedigen kann. Wilhelm Jander.

## Personalien.

**(Der Herausgeber bittet die Herren Fachgenossen, der Schriftleitung von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)**

**Ernannt:** Der a. o. Professor an der Universität Hamburg Dr. Emil Artin zum planmäßigen ord. Professor der Mathematik ebenda.

**Verliehen:** Dem Privatdozent für reine Mathematik an der Universität Freiburg i. B. Dr. Wolfgang Krull die Amtsbezeichnung a. o. Professor.

**Nobelpreise:** Für Physik 1925 dem ord. Professor der Physik an der Universität Göttingen Dr. James Franck und dem ord. Professor der Physik an der Universität Halle Dr. Gustav Hertz, für Physik 1926 dem ord. Professor der Physikalischen Chemie an der Universität Paris Dr. Jean Perrin, für Chemie 1925 dem ord. Professor für anorganische und Kolloidchemie an der Universität Göttingen Dr. Richard Zsigmondy, für Chemie 1926 dem ord. Professor der Physikalischen Chemie an der Universität Upsala Dr. Theodor Svedberg.

**Gestorben:** Der emer. ord. Professor der Physik an der Universität Wien Hofrat Dr. Franz Exner.

Für die Schriftleitung verantwortlich Prof. Dr. F. Harms in Würzburg. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.